





# ZUR ON LINE – ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE DER ATMOSPHERE VON GLASSCHMELZÖFEN IM MITTLEREN INFRAROTBEREICH

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
Lothar Wondraczek  
aus Jena

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

28. 11. 2003

Vorsitzender der Prüfungskommission.....Prof. Dr. R. Scholz

Hauptgutachter.....Prof. a. D. Dr. G. H. Frischat

Correferent.....Prof. Dr. J. Deubener

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) und der Hüttentechnischen Vereinigung der deutschen Glasindustrie (HVG) geförderten Gemeinschaftsprojektes der Institute für Nichtmetallische Werkstoffe (INW) sowie für Physik und Physikalische Technologien (IPPT) der Technischen Universität Clausthal im Zeitraum vom August 2001 bis September 2003 (AiF Projekt-Nr. 13006 N). Das genutzte Lasersystem wurde von Mitarbeitern des IPPT entwickelt, Rohdaten zur Bestimmung von Verbreiterungskoeffizienten bereitgestellt. Die Programmierung tomographischer Algorithmen und die Datenauswertung und –visualisierung erfolgte mittels der Interactive Data Language (IDL) am INW. Absorptionsexperimente unter industriellen Bedingungen wurden an einem Schmelzaggregat (Flexmelter<sup>®</sup>) der Dr. Genthe GmbH & Co. KG, Goslar, durchgeführt. Für Dampfdruckmessungen stand am INW ein Knudsen-Effusionsmassenspektrometer zur Verfügung.

*Alles prüfe der Mensch, sagen die Himmlischen,  
Daß er, kräftig genährt, danken für alles lern,  
Und verstehe die Freiheit,  
Aufzubrechen, wohin er will.*

(Auszug: F. Hölderlin, *Lebenslauf*, 1800)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>V</b>
<b>Verwendete Zeichen und Symbole .....</b>	<b>VI</b>
<b>ZIELSTELLUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1    EINLEITUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>2    DIE ATMOSPHERE VON GLASSCHMELZÖFEN .....</b>	<b>7</b>
2.1    Gasbildende Reaktionen in Glasschmelzöfen.....	7
2.2    Auftretende Minderheitsspezies.....	11
2.2.1    Stickstoffoxide .....	11
2.2.2    Schwefeloxide .....	13
2.2.3    Fluor- und Chlorwasserstoffe .....	15
2.2.4    Kohlenmonoxid.....	18
2.2.5    Alkalische Verdampfungsprodukte über Silicatgläsern.....	19
2.2.6    Dämpfe über borathaltigen Schmelzen .....	20
2.2.7    Schwermetалldämpfe .....	21
2.2.8    Siliziummonoxid .....	22
<b>3    METHODEN DER INDUSTRIELLEN ABGASANALYTIK.....</b>	<b>25</b>
3.1    Stand der Technik .....	25
3.2    Laserspektroskopische Untersuchung von Verbrennungsvorgängen .....	28
<b>4    ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE IM MIR .....</b>	<b>31</b>
4.1    Allgemeines .....	31
4.2    Grundlagen der Absorptionsspektroskopie.....	33
4.2.1    Natürliche Linienbreite .....	33
4.2.2    Dopplerverbreiterung .....	34
4.2.3    Stossverbreiterung.....	35

4.2.4	Quantifizierung von Absorptionslinien.....	37
4.2.5	Linienstärke und Temperaturbestimmung .....	38
4.2.6	Gasgemische .....	39
4.3	Lichtquellen .....	42
4.4	Detektormaterialien.....	45
4.5	Passive Infrarotmaterialien .....	47
<b>5</b>	<b>DIFFERENZFREQUENZERZEUGUNG.....</b>	<b>51</b>
5.1	Grundlagen der Differenzfrequenzerzeugung.....	51
5.2	Experimentelle Realisierung.....	57
<b>6</b>	<b>MESSUNGEN AN ZELLEN.....</b>	<b>61</b>
6.1	Experimentelles.....	61
6.2	Bestimmung der Verbreiterungskoeffizienten.....	64
<b>7</b>	<b>LASERTOMOGRAPHISCHE FLAMMENDIAGNOSTIK.....</b>	<b>67</b>
7.1	Allgemeines .....	67
7.2	Vorgehen zur Bestimmung der lokalen Konzentration .....	69
7.3	Experimentelles.....	73
7.3.1	Spektrometer .....	73
7.3.2	Brenner und Flamme.....	74
7.3.3	Datenerfassung und –verarbeitung.....	76
7.4	Ergebnisse und Diskussion .....	77
7.4.1	Temperatur und Lorentzbreite.....	77
7.4.2	Lokale Druckverbreiterung .....	81
7.4.3	Quantifizierung.....	82
<b>8</b>	<b>MIR–ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE AN GLASSCHMELZÖFEN .....</b>	<b>85</b>
8.1	Randbedingungen .....	85
8.1.1	Absorptionsspektrum realer Ofenatmosphären im mittleren Infrarot.....	86
8.1.2	Untergrundstrahlung in realen Öfen.....	92



8.1.3	Klima und Vibrationen.....	93
8.1.4	Optische Turbulenzen und Stäube.....	96
8.2	Experimenteller Aufbau.....	98
8.2.1	Lasersystem.....	98
8.2.2	Detektor.....	99
8.2.3	Steuerung und Regelung .....	101
8.2.4	Strahlführung.....	101
8.3	Ergebnisse und erste Diskussion.....	103
8.3.1	Oberofen.....	103
8.3.2	Rekuperatoreingang .....	105
<b>9</b>	<b>ZUR REALISIERUNG EINES MIR–ABSORPTIONSENSORS FÜR GLASSCHMELZÖFEN.....</b>	<b>109</b>
9.1	Durchstrahlung des Ofenraumes.....	109
9.2	Faseroptische Sonde.....	110
9.3	Maßnahmen.....	111
<b>10</b>	<b>ABSCHLIEßENDE ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK....</b>	<b>115</b>
<b>11</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>119</b>



# Zusammenfassung

Veränderte ökologische und ökonomische Rahmenbedingungen führen im Bereich der Glasindustrie zu einem großen Bedürfnis nach neuen Verfahren für die prozessbegleitende Analytik komplexer Verbrennungsvorgänge wie auch für die kontinuierliche Charakterisierung von Emissionen. Die entscheidende Forderung ist dabei: hohe Selektivität und Sensitivität bei gleichzeitig hoher experimenteller Anpassungsfähigkeit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird dafür ein auf Differenzfrequenzerzeugung im mittleren infraroten Spektralbereich basierendes Absorptionsspektrometer vorgeschlagen. Im Hinblick auf das prinzipielle Potential dieser Methode wird zunächst eine vertiefende Betrachtung im Kontext möglicher Alternativen geliefert und das Anforderungsprofil weiter spezifiziert.

Erste Laborexperimente, in deren Rahmen Verbreiterungskoeffizienten von Kohlenmonoxid in binären Gasgemischen als Grundlage für die Quantifizierung späterer Untersuchungen an Flammen und unter industriellen Bedingungen bestimmt wurden, dienten der Charakterisierung und Optimierung des Spektrometers.

Die räumlich aufgelöste Abbildung von Verbrennungen wird durch tomographische Algorithmen zur Datenerfassung und –auswertung ermöglicht. Solche Algorithmen wurden nun auf die Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot übertragen, indem die Kohlenmonoxidverteilung in einer laminaren Methan-Luft-Flamme quantitativ gemessen wurde. Gegenüber anderen Entwicklungstrends zur Laserabsorptionstomographie an laminaren Flammen im nahen Infrarotbereich bietet der damit gezeigte Übergang in das mittlere Infrarot eine deutliche Verbesserung der Sensitivität und Selektivität.

Auf der Basis dieser Laboruntersuchungen wurde das Spektrometer zur Bestimmung der Kohlenmonoxidkonzentration an einem gasbefeuerten Schmelzaggregat unter industriellen Bedingungen eingesetzt. Sowohl durch Untersuchungen am Oberofen als auch durch die Messungen der Kohlenmonoxidkonzentration am Rekuperatorkanal konnte dabei erstmals die prinzipielle Eignung eines auf Differenzfrequenzerzeugung basierenden Lasersystems für die durchstrahlende Spektroskopie an realen Glasschmelzöfen demonstriert werden.

Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden schließlich Schlussfolgerungen und Empfehlungen für die Entwicklung eines prototypen Absorptionsspektrometers zur prozessbegleitenden Untersuchung der Atmosphäre von Glasschmelzöfen getroffen.

# Verwendete Zeichen und Symbole

## lateinische Symbole

$A$ :	Stoßquerschnitt
$A_G$ :	Abgasmenge
$A(x, y)$ :	Bild
$a(\nu)$ :	spektraler Absorptionskoeffizient
$B(x, y)$ :	Rückprojektion in die Bilddomäne
$B(m, n)$ :	diskrete Rückprojektion
$c$ :	Lichtgeschwindigkeit, $c = 300\,000\text{ km/s}^2$
$c_{\text{Index}}$ :	Konzentration
$D_{\text{Index}}$ :	Diffusionskoeffizient
$D^*$ :	Detektivität
$d$ :	Absorptionsweg
$\vec{E}$ :	elektrische Feldstärke
$E_{\text{Index}}$ :	Energiezustand
$g$ :	Vibrationsquantenzahl
$F$ :	Detektorfläche
$f, g, q$ :	Stöchiometriefaktoren
$h$ :	Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$
$I_{\text{Index}}$ :	Intensität
$I_{L,G}(\nu)$ :	spektrale Verteilung
$I(\Theta, \rho)$ :	Intensitätsbild in der Radondomäne
$i$ :	Index
$J$ :	Rotationsquantenzahl
$J_{\text{Index}}$ :	Massenstromdichte
$k_B$ :	Boltzmannkonstante, $k_B = 1.380662 \cdot 10^{-23}\text{ Nm/K}$
$k_D$ :	Geschwindigkeitskonstante einer Verdampfung
$k(T)$ :	temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
$\Delta k_{\text{Index}}$ :	Gangunterschied
$L$ :	Luftzahl, Interaktionslänge

$l_f$ :	mittlere freie Weglänge
$l_m$ :	Absorptionsweg
$M$ :	molare Masse
$m$ :	Molekülmasse
$m^3_{i.N.}$ :	Normkubikmeter (273.15 K, 101.3 kPa)
$m, n, w$ :	Diskretisierungsparameter
$N_A$ :	Avogadrozahl, $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$N(s)$ :	Geschwindigkeitsverteilung
$N$ :	Teilchenzahl
$n$ :	Teilchendichte
$n_\omega$ :	Brechungsindex bei der Frequenz $\omega$
$\Delta n_{\text{Index}}$ :	Brechzahlunterschied
$\vec{P}$ :	dielektrische Polarisierung
$P$ :	Wahrscheinlichkeit
$P(26, \dots)$ :	Rotations-/Vibrationsübergang im P-Zweig
$p_{\text{Index}}$ :	Druck, Partialdruck
$Q(T)$ :	Zustandssumme
$R$ :	universelle Gaskonstante, $R = 8.314 \text{ J/(K mol)}$
$R(16, \dots)$ :	Rotations-/Vibrationsübergang im R-Zweig
$S_{ij}$ :	Linienstärke des Überganges $i \rightarrow j$
$S/N$ :	Signal/Rausch-Verhältnis
$s$ :	Teilchengeschwindigkeit
$\bar{s}$ :	mittlere Teilchengeschwindigkeit
$T$ :	Temperatur
$T_0$ :	Referenztemperatur
$\Delta T$ :	Temperaturdifferenz
$t$ :	Zeit
$V$ :	Volumen
$v(\omega)$ :	Phasengeschwindigkeit
$v_{\text{Abgas}}$ :	Strömungsgeschwindigkeit des Abgases
$w$ :	Integrationsparameter
$x_{\text{Index}}$ :	Molenbruch
$x, y, z$ :	Koordinate in $x, y$ oder $z$ -Richtung
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$ :	Verschiebung in $x, y$ oder $z$ -Richtung

## **griechische Symbole**

$\alpha$ :	Druckverbreiterungskoeffizient
$\beta$ :	Temperaturrexponent
$\chi^{(n)}$ :	Suszeptibilität n-ter Ordnung
$\delta \nu$ :	natürliche Linienbreite (Hz)
$\varepsilon_0$ :	Dielektrizitätskonstante
$\eta$ :	Temperaturrexponent des Druckverbreiterungskoeffizienten
$\varphi(\nu - \nu_0)$ :	Linienformfunktion
$\lambda_{\text{Index}}$ :	Wellenlänge
$\Delta \lambda_{\text{Index}}$ :	Wellenlängenverstimmung
$\nu$ :	Frequenz (Hz)
$\nu_0$ :	Resonanzfrequenz (Hz)
$\Delta \nu_G$ :	Gaußbreite (Hz)
$\Delta \nu_L$ :	Lorentzbreite (Hz)
$\Delta \nu_V$ :	Voigtbreite (Hz)
$\pi$ :	Pi, $\pi = 3.1416$
$\vartheta$ :	Winkel
$\Delta \vartheta$ :	Winkelverstimmung
$\rho$ :	orthogonaler Abstand zum Objektmittelpunkt in der xy-Ebene
$\tau_{\text{Index}}$ :	Lebensdauer, Stoßzeit
$\nu_0$ :	Resonanzfrequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\Delta \nu_G$ :	Gaußbreite ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\Delta \nu_L$ :	Lorentzbreite ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\Delta \nu_V$ :	Voigtbreite ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\varpi_{\text{Index}}$ :	Frequenz
$\psi$ :	Konversionsfaktor der Differenzfrequenzerzeugung

# ZIELSTELLUNG

Intention der vorliegenden Arbeit ist es, das Potential der Absorptionsspektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR) für die quantitative Beobachtung der Atmosphäre von Glasschmelzöfen aufzuzeigen. Prinzipiell liegt das Augenmerk dabei sowohl auf der möglichen Untersuchung komplexer Verbrennungsvorgänge im Ofen als auch auf der Charakterisierung der Emissionen. Als exemplarischer Untersuchungsparameter wird die Kohlenmonoxidkonzentration gewählt, die neben anderen Atmosphärenbestandteilen nicht nur in Glasschmelzöfen eine wichtige Rolle spielt, sondern auch in allen hydrocarbonatischen Verbrennungsvorgängen auftritt.

Dafür ist eine Laserquelle basierend auf Differenzfrequenzerzeugung (DFG) in einem optisch nichtlinearen  $\text{AgGaS}_2$ -Kristall zu verwenden, deren Anwendung zur Untersuchung industrieller Prozesse insbesondere im Bereich der Glasherstellung bisher nicht beschrieben ist. In ersten Laborversuchen ist das System weiter zu charakterisieren, anfangs durch Absorptionsexperimente an homogenen Gasmischungen, anschließend dann durch dreidimensionale Flammendiagnostik, wofür ein tomographischer Algorithmus zur Datenerfassung und -auswertung vorgeschlagen wird.

In einem weiteren Teil sind die gefundenen Ergebnisse schließlich auf industrielle Bedingungen zu übertragen. Dies bedeutet in einem ersten Schritt die Bewertung der zu erwartenden Rahmenbedingungen und schließlich den Praxistest eines geeigneten experimentellen Aufbaus an einem gasbeheizten Schmelzaggregat zur Herstellung von Massengläsern.

Die vorliegende Arbeit wird damit neben den physikalischen Grundlagen vor allem die experimentelle Basis zur möglichen Entwicklung eines prototypen MIR-DFG-Absorptionsspektrometers zur *on line*- und *in situ*-Analyse der Atmosphäre von Glasschmelzöfen liefern. Dies schließt auch die prinzipielle Betrachtung im Kontext anderer zur Verfügung stehender Lichtquellen und Messverfahren sowie die Charakterisierung von in gasbefeuerten Glasschmelzöfen relevanten Gasspezies ein.





# 1 EINLEITUNG

Am 9. Mai 1992 unterzeichnete die große Mehrheit aller Industriestaaten der Welt in New York das *Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen*, wie es auf dem Umweltgipfel in Rio de Janeiro beschlossen wurde [1]. Es folgten bisher neun weitere internationale Konferenzen (Berlin 1995, Genf 1996, Kyoto 1997, Buenos Aires 1998, Bonn 1999, Den Haag 2000, Bonn 2001, Marrakesch 2001 und Neu-Delhi 2002), während derer versucht wurde, eine Umsetzung dieser Konvention durch konkrete Reduktionszahlen und –maßnahmen für Regionen und Staaten zu erreichen. Erstes Ziel war es, die globalen Treibhausgasemissionen soweit zu stabilisieren, dass eine natürliche Anpassung des Ökosystems an Klimaveränderungen stattfinden kann, um die Nahrungsmittelversorgung sowie die wirtschaftliche Entwicklung der Welt nachhaltig zu sichern.

Als die wichtigsten Treibhausgase gelten dabei vor allem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFC, FCKW), Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ), Halone und perfluorierte Kohlenwasserstoffe (v. a.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ). Im *Montrealprotokoll* (London 1990, Kopenhagen 1992, Wien 1995, Montreal 1997, Peking 1999, [2]) werden schließlich die indirekten Treibhausgase Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ), Chlorfluorocarbon (CFC) und Kohlenwasserstoffe ohne Methan (NMVOC) genannt. Weiter gelten  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , NMVOC und  $\text{CH}_4$  als die chemischen Quellen von Ozon in der Troposphäre.

Neben der global-ökologischen Relevanz der Mehrheit dieser und anderer gasförmiger Emissionen steht zudem das subjektive Gefährdungspotential, insbesondere eine hohe Toxizität, die als Grundlage für die stetige Emissionsregulierung und –minderung eine Kontrolle zwingend notwendig macht.

Bezogen auf industrielle Emissionen heißt es dazu in der Technischen Anleitung Luft (TA Luft, [3]): «Bei Anlagen, deren Emissionen an gasförmigen Stoffen einen oder mehrere (der in Tab. 1 angegebenen, Anm. d. Verf.) Massenströme überschreiten, sollen die relevanten Quellen mit Messeinrichtungen ausgerüstet werden, die die Massenkonzentration der betroffenen Stoffe kontinuierlich ermitteln.» und «Eine Quelle ist in der Regel dann als relevant zu betrachten, wenn ihre Emission mehr als 20 vom Hundert des gesamten Massenstroms der Anlage beträgt. Für die Bestimmung der Massenströme sind die

*Festlegungen des Genehmigungsbescheides maßgebend*». Tab 1.1 zeigt eine Auswahl von Grenzwerten, bei deren Überschreiten der Gesetzgeber in Deutschland eine kontinuierliche Überwachung der Abgasströme fordert.

**Tabelle 1.1:** *Emissionsgrenzwerte verschiedener Abgaskomponenten, die eine kontinuierliche Messung dieser Komponenten erfordern [3].*

Abgaskomponente	Massenstrom [kg/h]
SO <sub>2</sub>	30
NO <sub>x</sub>	30
CO	5 <sup>1)</sup> / 100
HF	0.3
HCl	1.5
Cl <sub>2</sub>	0.3
H <sub>2</sub> S	0.3

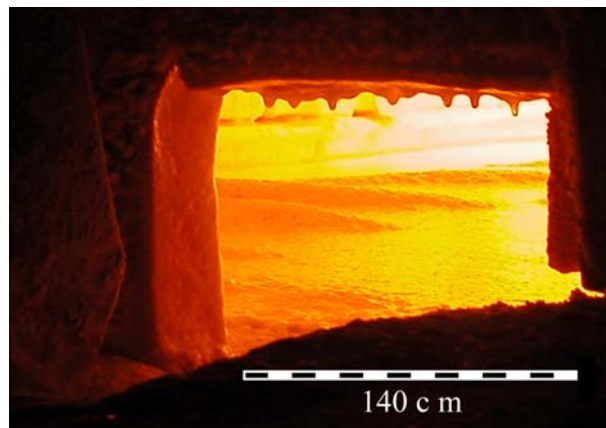
<sup>1)</sup> wenn Leitsubstanz zur Beurteilung des Ausbrandes bei Verbrennungsprozessen

Obwohl die Menge des CO–, CO<sub>2</sub>–, SO<sub>x</sub>–, NO<sub>x</sub>– und N<sub>2</sub>O– Ausstoßes in Deutschland seit einigen Jahren rückläufig ist [4], können die absoluten Mengen noch nicht befriedigend sein.

25.7 % der deutschen CO–Emissionen (gesamt 4768 kt, Stand 2000, [4]) werden von Industrieprozessen und Industriefeuerungen verursacht (ohne Kraftwerke, Straßenverkehr 50 %, Haushalte 17.3 %). Beim CO<sub>2</sub> sind es 19.3 % (gesamt 858 Mt, Straßenverkehr 20 %, Kraft– und Heizwerke 39.3%), beim SO<sub>x</sub> 33.1 % (gesamt 795 kt, Straßenverkehr 54.6 %), beim N<sub>2</sub>O 10.4 % (gesamt 194 kt, Land– und Abfallwirtschaft 70.9 %) und beim NO<sub>x</sub>, gerechnet als NO<sub>2</sub>, 13.6 % (gesamt 1600 kt, Straßenverkehr 49.2 %). Dabei ist ein erheblicher Teil der industriellen Abgase auf die energieintensive Glasherstellung zurückzuführen.

Das Innere eines mit einer Tagesproduktion von 11.5 t verhältnismäßig kleinen Aggregats zur Herstellung von Massengläsern ist in Abb. 1.1 gezeigt. Vor dem beschriebenen Hintergrund wird deutlich, dass die *on line*– Analytik der Atmosphäre sowohl im eigentlichen Ofenraum als auch im Abgaskanal von großer Bedeutung ist. Zudem stehen neben den vom Gesetzgeber geregelten ökologischen Faktoren auch wirtschaftliche Interessen des Produzenten. So hat die Ofenatmosphäre bekanntermaßen großen Einfluss auf den Einschmelzprozess, den Redoxzustand, die Oberflächenspannung und damit auch auf die Strömungsverhältnisse, die Verdampfung, die Läuterung und eine Reihe anderer

Eigenschaften der Schmelze (z. B. [5]). Zwar hat sich die Glasindustrie in den letzten Jahren und Jahrzehnten sowohl prozesstechnisch als auch im Bereich der Prozessbeobachtung enorm weiterentwickelt [6], neue Konzepte der Glasherstellung [7] erfordern jedoch in gleichem Maße auch neue Analysemethoden. Dies gilt insbesondere auch für die Modellierung von Schmelzaggregaten [8, 9].



**Abbild 1.1:** *Blick in das Innere eines Erdgas/Luft-beheizten Schmelzaggregats (FlexMelter<sup>®</sup>) zur Herstellung von Pressglas (11.5 t/d). Im Vordergrund Einlagebereich und Gemeineteppich. Die Oberflächentemperatur der Schmelze beträgt ca. 1500 °C.*

Einige derzeit gültige Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Glasherstellung sind in Tab. 1.2 zusammengefasst [3].

Ökologische und ökonomische Gründe führen also zu einem großen Bedarf nach neuen Analysemethoden, die den hohen Anforderungen der Glasindustrie gewachsen sind. Eine tatsächliche Verbesserung gegenüber derzeit verfügbaren Methoden ist jedoch nur möglich, wenn die neuen Verfahren hochsensitiv und –selektiv, gleichzeitig robust und beweglich sind, sowie über einen möglichst weiten Anwendungsbereich verfügen, idealerweise auch zur orts aufgelösten Detektion möglichst vieler verschiedener Spezies. Die Vielzahl der existierenden Aggregate mit großen Unterschieden vor allem in Ofenarchitektur, Befeuerung, Energiekreisläufen und Abgasbehandlung erfordert zudem einfache Bedienbarkeit und ein hohes Maß an experimenteller Anpassungsfähigkeit.

Eine Möglichkeit, diese Bedingungen zu erfüllen, ist auf dem Gebiet der Laserspektroskopie zu suchen. Die Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Lasern an fundamentalen Linien relevanter Gasspezies im mittleren Infrarot, wie sie Inhalt der vorliegenden Arbeit ist, könnte den beschriebenen Anforderungen genügen.

**Tabelle 1.2:** Ausgewählte Emissionsgrenzwerte für Anlagen zur Glasherstellung [3] sowie zugehörige R- und S-(Risiko- und Sicherheits-) Sätze [10] und EG-Einstufung [11].

Abgaskomponente	Emissionsgrenzwert <sup>1)</sup> [mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub> ]	S-Sätze	R-Sätze	EG-Einstufung
<b>SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub></b>	800/1500 <sup>2)</sup>	9, 26, 28, 36, 37, 39, 45	23, 34	T, C
<b>NO/NO<sub>2</sub></b>	500/800 <sup>3)</sup> /1000 <sup>4)</sup>	9, 17, 26, 28, 36, 37, 39, 45	8, 26, 34	O, T+, C
<b>HF<sup>5)</sup></b>	5	7, 9, 26, 28, 36, 37, 39, 45	26, 27, 28, 34	T+, C
<b>CO</b>	50 / 80 <sup>6)</sup>	45, 53	61, 12, 23, 48	F+, T, Rep. I
<b>HCl</b>	30 <sup>7)</sup>	9, 26, 28, 36, 37, 39, 45	23, 35	T, C
<b>krebserzeugende Stoffe</b>				
Klasse I	0.5			
Klasse II	0.5			
Klasse III	1			
As <sup>8)</sup>	0.7			
Cd <sup>9)</sup>	0.2			
<b>anorganische Stäube</b>				
Hg, Tl <sup>10)</sup>	0.05			
Pb, Co, Ni, Se, Te <sup>10)</sup>	0.5			
Sb, Cr, Sn, CN, Cu, Mn, F, V <sup>10)</sup>	1			
Pb, Se <sup>11)</sup>	3 <sup>12)</sup> / 4 <sup>13)</sup>			
<b>anorganische Gase</b>				
COCl <sub>2</sub> , ClCN, AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	0.5			
Br, F <sup>8)</sup> , Cl, HCN, H <sub>2</sub> S	3			
NH <sub>3</sub> , HCl	30			
<b>Gesamtstaub</b>	20 / 30 <sup>14)</sup>			
Asbestfasern	1 · 10 <sup>4</sup> Fasern/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>			
<b>biopersistente Keramikfasern</b>	1.5 · 10 <sup>4</sup> Fasern/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>			
biopersistente Mineralfasern	5 · 10 <sup>4</sup> Fasern/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>			
Dioxine und Furane	10 <sup>-7</sup>			

<sup>1)</sup> Grenzwerte nach TA Luft, Anlagen zur Herstellung von Glas, auch soweit es aus Altglas hergestellt wird, einschließlich Anlagen zur Herstellung von Glasfasern, bezogen auf flammenbeheizte Öfen mit einem Sauerstoffgehalt im Abgas von 8 Vol.-% [3], Sonderregelungen gelten für *Oxyfuel*-Wannen

<sup>2)</sup> Flach- und Behälterglas bei nahstöchiometrischer Fahrweise zur NO<sub>x</sub>-Minderung, vollständiger Filterstaubrückgewinnung und hohem Scherbeneinsatz, erdgas-/heizölbefeuert

<sup>3)</sup> bei U-Flammenwannen und Querbrennerwannen mit einem Abgasstrom < 50 000 m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub>/h

<sup>4)</sup> bei Nitratläuterung

<sup>5)</sup> Fluor und seine gasförmigen anorganischen Verbindungen

<sup>6)</sup> bei Einsatz von Heizöl oder anderen Gasen als denen aus der öffentlichen Gasversorgung

<sup>7)</sup> inkl. NH<sub>3</sub>

<sup>8)</sup> wenn als Läutermittel verwendet

<sup>9)</sup> wenn zur Glasfärbung verwendet

<sup>10)</sup> und Verbindungen

<sup>11)</sup> falls aus Gründen der Produktqualität verwendet

<sup>12)</sup> inkl. Co, Ni, Te, Sonderregelungen bei Scherbeneinsatz

<sup>13)</sup> inkl. Hg, Tl, Co, Ni, Te, Sb, Cr, Sn, CN, Cu, Mn, F, V, Sonderregelungen bei Scherbeneinsatz

<sup>14)</sup> in Altanlagen

# 2 DIE ATMOSPÄRE VON GLASSCHMELZÖFEN

Für die Untersuchung und spätere Beeinflussung des Verhaltens einzelner Spezies in der Atmosphäre von Glasschmelzöfen ist die vorangehende Charakterisierung des Gesamtsystems, also der Rahmenbedingungen, von grundlegender Bedeutung.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Zusammensetzung der Atmosphären realer Glasschmelzöfen gegeben. Insbesondere Herkunft, Reaktionen und Querbeziehungen ökologisch relevanter Spezies wie Stickstoffoxide, Kohlenmonoxid, Halogenide, Schwefeloxide und Schwermetалldämpfe innerhalb dieses hochkomplexe Systems sollen näher betrachtet werden. Während zunächst auf die grundlegenden Reaktionen – Gemengereaktionen, Verbrennungsreaktionen und Verdampfung – eingegangen wird, folgt anschließend die Charakterisierung einzelner Spezies. Ergänzt wird die umfangreiche verfügbare Literatur durch eigene massenspektrometrische Untersuchungen der Verdampfung aus standardisierten Glasschmelzen.

## 2.1 Gasbildende Reaktionen in Glasschmelzöfen

Im Hinblick auf den Ursprung gasförmiger Atmosphärenbestandteile in Glasschmelzöfen sind drei Quellen zu unterscheiden: Verbrennungsreaktionen, Gemengereaktionen und Verdampfungsreaktionen. Hinzu kommen Folgereaktionen, wozu zum Beispiel reaktive Verdampfungen gehören können. Während die gasbildenden Gemengereaktionen, in der Regel also die Zersetzung von Carbonaten, Sulfaten und Nitraten unter Bildung von  $\text{CO}_2$  (700 – 900 °C), CO (um 1000 °C),  $\text{SO}_2$  (um 1200 °C) und Stickstoffoxiden [5], verhältnismäßig einfach bilanzierbar sind, erfordert die Beschreibung der Verdampfungs- und Verbrennungsvorgänge komplexe Modelle (z. B. [13, 14]).

Verbrennungsreaktionen spielen verständlicherweise nur in gas- oder ölbefeuerten Wannen eine Rolle. Als Brennstoff dienen in allen Fällen natürliche Kohlenwasserstoffe, also Erdgas verschiedener Qualitäten (*Erdgas N*, *Erdgas S*) oder Heizöl und Luft oder Sauerstoff

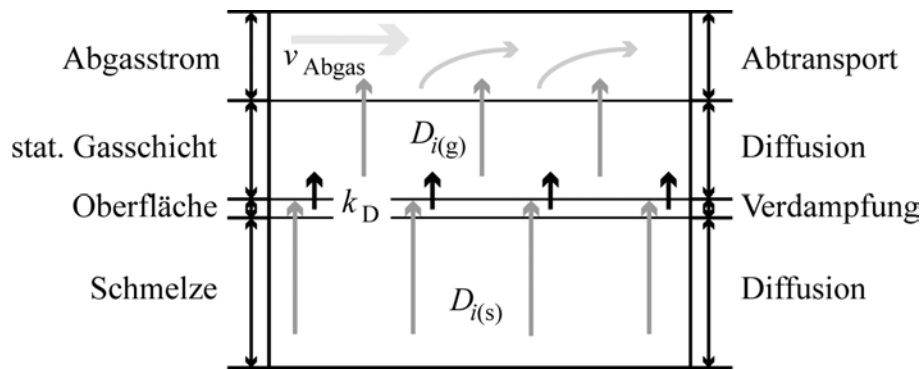
(„*Oxyfuel*“). Dementsprechend bilden die Hauptkomponenten eine Ofenatmosphäre der ungefähren Zusammensetzung 19 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 70 %  $\text{N}_2$  (ohne Restsauerstoff und ausgenommen *Oxyfuel*, dann ohne  $\text{N}_2$ ). Die eigentliche Atmosphärencharakteristik wird also durch die Nebenbestandteile, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden sollen bestimmt.

Durch Gemenge- und Schmelzeverdampfung entstandene Emissionen spielen im Inneren von Glasschmelzöfen eine ebenso wichtige Rolle wie andere Bestandteile der Atmosphäre, auch wenn es sich bei den auftretenden Spezies nur um Spurenkomponenten handeln kann. Dafür sind eine ganze Reihe von Gründen anzuführen: Aggressive Dämpfe wie Halogenide, Alkalihydroxide oder Bleidämpfe wirken stark korrodierend auf praktisch alle verwendeten Feuerfestmaterialien. Sie erzeugen unerwünschte Kondensate in Wärmetauschern, in Abgasleitungen oder in anderen kalten Zonen [15, 16, 17, 18]. Dies ist vor allem in *Oxyfuel*-Wannen von Bedeutung, wo diese Dämpfe aufgrund der geringen Abgasmenge aus der Verbrennung höherkonzentriert auftreten können. Des weiteren sind unter den hochvolatilen Spezies oft insbesondere Schwermetалldämpfe wie Selen oder Blei, deren Kondensate in geeigneter Weise aus dem Abgasstrom gefiltert werden müssen [19, 20]. Schließlich führt die selektive Verdampfung, insbesondere von Blei- und Borverbindungen sowie Halogeniden zu oberflächlichen Verarmungen in der Schmelze und damit zu Inhomogenitäten im fertigen Produkt [21, 22, 23, 24].

Der Verdampfungsvorgang wird in drei Schritten beschrieben [25]:

- (1) Diffusion der volatilen Spezies aus dem Inneren der Schmelze an die in der Regel statische Schmelzeoberfläche,
- (2) Verdampfung aus der Oberfläche oder chemische Reaktion mit Atmosphärenbestandteilen und
- (3) Diffusion der Gasspezies durch eine statische, gasförmige Grenzschicht über der Schmelze (Abb. 2.1).

Da die Phasengrenzreaktion (2) im Vergleich zur Diffusion aus dem Schmelzeinneren (1) sehr schnell abläuft, kann angenommen werden, dass die gasförmige Grenzschicht über der Schmelze mit der Schmelzeoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Die Dicke der Grenzschicht wiederum hängt von den Strömungsverhältnissen, insbesondere der Geschwindigkeit des Brennstoff-/Luft-/Abgasstromes ab. Während die eigentliche Verdampfung also mit herkömmlicher Thermodynamik beschrieben werden kann, ist die Zufuhr/Abfuhr der betrachteten Spezies diffusionsbestimmt.



**Abbild 2.1:** Schematische Darstellung der bei der oberflächlichen Verdampfung aus einer industriellen Glasschmelze ablaufenden Prozesse nach [25, 26]: volatile Spezies diffundieren in die Schmelzeoberfläche, verdampfen und bilden eine statische Gasschicht über der Oberfläche, durch die sie sich weiter in den Abgasstrom bewegen, mit dem sie schließlich abtransportiert werden. ( $D_{i(g)}$ ,  $D_{i(s)}$  ... Diffusionskoeffizient von  $i$  in der Schmelze bzw. im Gas,  $k_D$  ... Geschwindigkeitskonstante der Verdampfungsreaktion,  $v_{Abgas}$  ... Strömungsgeschwindigkeit des Abgases)

Der Partialdruck einer verdampfenden Komponente ist im Gleichgewichtsraum aus der Konzentration der Komponente in der Quellenoberfläche sowie bei reaktiver Verdampfung aus der Konzentration eventueller anderer beteiligter Komponenten und der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante der Verdampfungsreaktion bestimmbar. Die Anwesenheit reaktiver Gasspezies (z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) bewirkt eine Gleichgewichtsverschiebung zum Produkt hin. Das heißt, die Verdampfung aus der Glasschmelze wird unter Anwesenheit von zum Beispiel Wasser oder Schwefeloxiden in der Atmosphäre durch Bildung von Sulfaten oder Hydroxiden in der Regel begünstigt.

Vereinfachend kann in der Mehrzahl der Fälle die Verdampfung der Spezies I aus einer realen Glasschmelze als die Reaktion der verdampfenden Spezies mit einer reaktiven Komponente R der Atmosphäre (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu einer Dampfkomponente D betrachtet werden.



Es ist dann also

$$p_d^q = c_{i(x=0)}^f \cdot p_r^g \cdot k_D(T) \quad (2.2)$$

( $p_d$  ... Dampfdruck und  $c_{i(x=0)}$  ... Oberflächenkonzentration der verdampfenden Spezies,  $p_r$  ... Dampfdruck der reaktiven Komponente,  $k_D(T)$  ... effektive Reaktionskonstante der Verdampfung).

Die Massenstromdichte  $J_i$  der verdampfenden Komponente ist also

$$J_i = k_D(T) \cdot (c_{i(x=0)}(t) - c_{i(t=\infty)}) \quad (2.3)$$

mit der Oberflächenkonzentration  $c_{i(x=0)}$  ( $=c_0$  bei der Zeit  $t=0$ ) und der Gleichgewichtskonzentration  $c_{i(t=\infty)}$  (in diskontinuierlichen Schmelzen gleich null, anderenfalls abhängig von der Einlagemenge).

Die Diffusion der verdampfenden Komponente durch die Schmelze an die Oberfläche beziehungsweise das sich nach der Zeit  $t$  einstellende Konzentrationsprofil  $c_i(x)$  wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D_{i(s)} \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2}, \quad (2.4)$$

wobei  $D_{i(s)}$  der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient der verdampfenden Komponente  $i$  in der Schmelze ist und  $x$  die senkrechte Entfernung von der Oberfläche.

Die Verlustmassenstromdichte an der Oberfläche kann wiederum durch

$$J_i = - D_{i(s)} \left( \frac{\delta c_i}{\delta x} \right)_{x=0} \quad (2.5)$$

definiert werden.

Also folgt

$$k_D(T) \cdot (c_{i(x=0)}(t) - c_{i(t=\infty)}) = - D_{i(s)} \left( \frac{\delta c_i}{\delta x} \right)_{x=0} \quad (2.6)$$

In kontinuierlichen Schmelzwannen stellt sich nach einer vergleichsweise kurzen Anlaufzeit sowohl an der Oberfläche als auch im Schmelzeinneren eine Gleichgewichtskonzentration sowie ein stationärer Konzentrationsgradient ein. Für kommerzielle Kalknatronsilicatglaswannen bei Temperaturen um 1335 °C bis 1450 °C erwartet beispielsweise Beerrens eine typische Oberflächenverarmung auf nicht unter 13 – 10 %, abhängig u. a. von der Befeuerungsart, vom Gasstrom in der Wanne, vom Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und von der Glaszusammensetzung [26].

Beerrens liefert schließlich auch ein Modell zur Beschreibung des dritten Schrittes, der Diffusion der verdampften Spezies durch die stationäre, gasförmige Grenzschicht über der Schmelze in den Abgasstrom [14, 26], der hier aber nicht näher zu betrachten ist.

Die effektive Reaktionskonstante  $k_D$  kann mittels Effusionsmassenspektrometrie ermittelt werden. Im Gleichgewichts-, also stationären Fall kann zudem empirisch durch Tiefenprofilanalyse einer erstarrten Schmelzprobe ein in diesem Fall dem Wert  $D_{i(s)}$  entsprechender statischer Proportionalitätsfaktor gefunden werden. Beide Werte ermöglichen



dann die Bestimmung des Massenstromes der betrachteten volatilen Spezies aus der Schmelze und somit eine umfassende Beschreibung der Verdampfung unter realen Bedingungen.

Auf die wichtigsten der in Glasschmelzöfen relevanten Minderheitenspezies wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

## 2.2 Auftretende Minderheitenspezies

### 2.2.1 Stickstoffoxide

Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen brennstoffbeheizter Glasschmelzwannen mit allgemein üblichen oberen Betriebstemperaturen zwischen 1500 und 1600 °C liegen derzeit zwischen ca. 400 und 1500  $\text{mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  (angegeben als  $\text{NO}_2$  im ungereinigten Abgas, [27, 28]), abhängig von der Art der Wanne. Diese Emissionen können prinzipiell auf drei Quellen zurückgeführt werden:

- (a) die Bildung von thermischem NO (Zeldovich-NO [29]) aus Luftstickstoff und Sauerstoff in mageren Flammenbereichen [30], die bei Temperaturen ab 1400 °C deutlich zunimmt,
- (b) Brennstoff-NO aus der Reduktion von brennstoffgebundenem Stickstoff zu beispielsweise HCN oder  $\text{NH}_3$  und anschließende Oxidation dieser Spezies und
- (c) das Prompt-NO, welches als Nebenprodukt aus der Reaktion von Luftstickstoff mit Hydrocarbonatfragmenten (C, CH,  $\text{CH}_2$ ) zu radikalischen Stickstoffverbindungen (HCN, NH,  $\text{H}_2\text{CN}$ , CN), die dann oxidiert werden, entsteht.

Der Anteil des Prompt-NO an den gesamten  $\text{NO}_x$ -Emissionen ist aber in Glasschmelzöfen verhältnismäßig gering [31] und gegenüber den anderen Prozessen vernachlässigbar. Tab. 2.1 fasst die wichtigsten für die  $\text{NO}_x$ -Bildung relevanten Reaktionen zusammen. Hinzu kommen im Falle einer eventuellen Salpeterläuterung oder falls dem Gemenge aus anderen Gründen Nitrate zugesetzt wurden Emissionen von  $\text{NO}_x$  aus der Schmelze. Ca. 90 % der gesamten  $\text{NO}_x$ -Emissionen bestehen aus Stickstoffmonoxid, der verbleibende Rest aus Stickstoffdioxid. Bei Verwendung stickstoffreicherer Brennstoffe wie z. B. Erdgas werden typischerweise abhängig vom Brennerdesign zwischen 20 und 80 % des gebundenen Stickstoffs zu  $\text{NO}_x$  oxidiert, allerdings spielt dies aufgrund der hohen Betriebstemperaturen und bei regenerativer Luftvorwärmung in Bereich der Glasindustrie gegenüber dem thermischen NO nur eine untergeordnete Rolle [32]. Vereinfacht lässt sich sagen, dass vermehrte  $\text{NO}_x$ -Bildung bei steigender Betriebs- und Vorwärmtemperatur, steigendem

Stickstoffgehalt im Brennstoff und im Gemenge, steigendem C:H-Verhältnis im Brennstoff (Radikalbildung, [30]) sowie bei hohem Sauerstoffpartialdruck (Falschluf, Primärluft) auftritt [33]. Allerdings werden diese Vorgänge von einer Vielzahl weiterer Parameter wie Ofenarchitektur oder Brenner-/Düsenaufbau und -anordnung beeinflusst. So sind die  $\text{NO}_x$ -Emissionen beispielsweise in Rekuperativwannen aufgrund der niedrigeren Vorwärmtemperatur der Luft deutlich niedriger als in Regenerativwannen, andererseits zeigen Querbrennerwannen in der Regel die höchsten  $\text{NO}_x$ -Werte [27]. Die geringsten absoluten Stickstoffoxidemissionen treten in Sauerstoff/Erdgas befeuerten Wannen auf. Da aufgrund des insgesamt niedrigeren Abgasstromes die Konzentrationen der Emissionen in diesen Aggregaten jedoch mit denen konventioneller Wannen vergleichbar oder sogar deutlich höher sind ( $\text{SO}_x$ , HCl, HF), müssen die Abgasströme gegebenenfalls besonders behandelt werden.

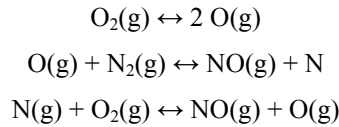
Für die Vorhersage der  $\text{NO}_x$ -Bildung in industriellen Glasschmelzöfen stehen mittlerweile sehr komplexe und realitätsnahe Modelle zur Verfügung (z. B. [34]).

Zur Minderung des  $\text{NO}_x$ -Ausstoßes gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die industriell angewandt werden: die Reduktion während der Verbrennung und die nachgeschaltete katalytische oder nichtkatalytische Reduktion. Sinnvoll ist in der Regel eine Kombination von feuerungstechnischen Maßnahmen und nachgeschalteten Minderungsanlagen, da die ersteren allein nicht ausreichen, aber die spätere Reduktion dann mit deutlich geringerem Aufwand möglich ist. Hinsichtlich der Maßnahmen während des Prozesses führt neben Brenner-/Düseneinstellungen, gestufter Verbrennung sowie Wasser- oder Dampfinjektion vor allem die nahstöchiometrische Verbrennung zu einer deutlichen  $\text{NO}_x$ -Minderung [33, 35]. Allerdings bedeuten reduzierende Bedingungen im Ofenraum einen rapiden Anstieg der CO- und  $\text{SO}_x$ -Emissionen sowie unter Umständen eine Verschlechterung der Glasqualität und des Energieeintrages. Wichtig ist hier vor allem die kontinuierliche Regelung der Luftzahl und der Brennstoff/Luft-Vorwärmung und die parallele Überwachung der Abgase, um durch Schwankungen erhöhte  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu vermeiden [19]. Die nachgeschaltete Reduktion, z. B. durch Injektion von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_2$  in den Abgasstrom wird in [36, 37] zusammengefasst.

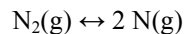
**Tabelle 2.1:** Grundlegende in Glasschmelzöfen zur Bildung und Reduktion von  $\text{NO}_x$  führende Reaktionen.

---

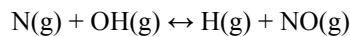
Bildung von thermischen NO (Zeldovich-NO):



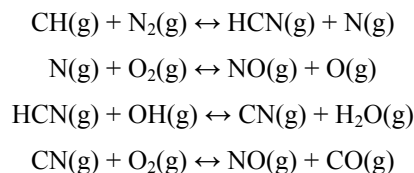
Aufbrechen der  $\text{N}_2$ -Dreifachbindung:



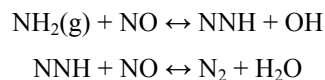
NO-Bildung in brennstoffreichen, nahstöchiometrischen Flammen:



Bildung von Prompt-NO:



Reduktion von NO-Emissionen:



## 2.2.2 Schwefeloxide

Erdgas/Luft-befeuerte Glasschmelzwannen emittieren heute typischerweise zwischen 800 und  $1250 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  Schwefeloxide (ungereinigtes Abgas), abhängig von der Art des produzierten Glases [38]. In Heizöl/Luft-befeuerten Wannen sind diese Emissionen aufgrund des Schwefelgehaltes im Brennstoff bis zu dreimal höher [27]. So führt ein Schwefelgehalt von 1 Ma.-% im Brennstoff zu einer Erhöhung der  $\text{SO}_x$ -Emissionen um ca.  $1.2 \text{ g/m}^3_{\text{i.N.}}$  (trockenes Abgas, 8 Vol.-% Sauerstoff). Bei reiner Sauerstoffbefeuerung ist der  $\text{SO}_x$ -Anteil im Abgas ebenfalls deutlich höher. Der Grund dafür ist die insgesamt geringere Abgasmenge. Außer im Fall der Schwerölbefeuerung stammen diese Emissionen praktisch ausschließlich aus im Gemenge enthaltenem Natriumsulfat und neuerdings auch aus sulfathaltigen Filterstäuben, die im Schmelzprozess recycelt werden. Eine für die Emissionen

untergeordnete Rolle spielen Sulfatverunreinigungen im Gemenge und in Recyclingscherben. Die gezielt eingesetzten Sulfate haben mehrere Funktionen:

- (a) sie erniedrigen die Oberflächenspannung der primären Schmelzphasen, bewirken eine bessere Benetzung der Quarzpartikel durch die Primärschmelzen und beschleunigen so die Auflösung dieser Partikel,
- (b) sie dienen als Oxidationsmittel zum Einstellen des Redoxzustandes der Schmelze, und schließlich
- (c) sie sind als starke Gasbildner für den Läuterprozess derzeit unerlässlich.

Ca. 50–80 % der eingesetzten Sulfate zersetzen sich während des Schmelzprozesses, Schwefel wird dabei hauptsächlich als  $\text{SO}_2$  freigesetzt. In Braunglasatmosphären findet sich zudem auch gasförmiger Schwefel ( $\text{S}_2$ ), der im Kontakt mit Sauerstoff oxidiert wird. Ein weiterer Teil des Schwefels verbleibt jedoch chemisch gelöst im Glas [39]. Die kongruente Verdampfung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus dem Gemenge [40] spielt eine eher untergeordnete Rolle. Samadhi et al. beschreiben weiter die Reduktion von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{N}_2$  zu  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  bei Temperaturen ab 1600 °C [41].

Die Chemie der Sulfatverdampfung und –zersetzung ist außerordentlich komplex. Sie hängt insbesondere vom Oxidationszustand der Schmelze (Sulfatlöslichkeit, [42]) und der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre ab (Wasser, Kohlenstoffanteile und höhere Temperaturen führen zu steigenden  $\text{SO}_2$  Emissionen, [38, 43]). Grundlegende Reaktionen, die zur Freisetzung von Sulfaten führen, sind in Tab. 2.2 aufgeführt.

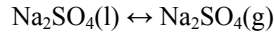
Oberhalb von 500 °C liegt der Hauptanteil der Sulfate im Abgas in Form von  $\text{SO}_2$  vor. Zudem bestehen die Staubemissionen zu ca. 80 % aus Sulfaten beziehungsweise Hydrogensulfaten. Natriumsulfatpartikel bilden sich vor allem aus der Reaktion von  $\text{SO}_2(\text{g})$  mit  $\text{Na}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{NaO}(\text{g})$ ,  $\text{Na}(\text{g})$  [44] und Halogeniddämpfen. Bei niedrigeren Temperaturen finden sich im Abgas zudem Anteile von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die derzeit in Deutschland gültigen  $\text{SO}_x$ -Emissionsgrenzwerte für Behälter- und Flachglaswannen mit nahstöchiometrischer Fahrweise zur  $\text{NO}_x$ -Minderung, vollständiger Filterstaubrückgewinnung und hohem Eigen- und Fremdscherbenanteil im Gemenge liegen bei 800  $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{i.N.}}$  (gasbeheizt) beziehungsweise 1500  $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{i.N.}}$  (ölbeheizt) [3]. Dementsprechend erfolgt die Abgasreinigung durch Absorption der Schwefeloxide an Kalziumhydroxid oder Soda und anschließende Ausfilterung durch einen elektrostatischen Abscheider.

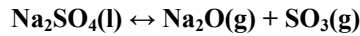
**Tabelle 2.2:** Einige Verdampfungs– und Folgereaktionen der Sulfate in Glasschmelzöfen. Die Hauptreaktionen sind hervorgehoben.

---

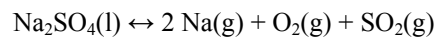
direkte Verdampfung von Sulfaten aus der Schmelze:



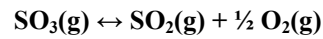
Zersetzung von Natriumsulfat:



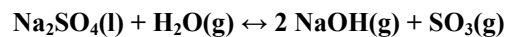
Zersetzung von Natriumsulfat unter Bildung metallischen Natriums [45]:



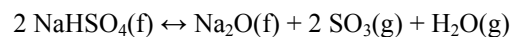
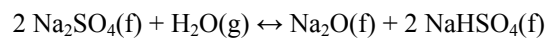
Zersetzung von  $\text{SO}_3$ :



Zersetzung von Natriumsulfat in Gegenwart von Wasser:



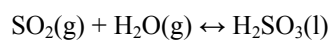
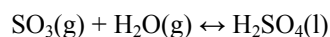
Hydrosulphatbildung und -zersetzung [46]:



Reaktion von Natriumsulfat mit  $\text{SiO}_2$  und Schmelzebildung:



Kondensation in Gegenwart von Wasser:



### 2.2.3 Fluor– und Chlorwasserstoffe

Heute werden im ungereinigten Abgas typischer Behälter– und Flachglaswannen ca. 5 – 20 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> HF und 40 – 90 mg/ m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> HCl gefunden [27, 47].

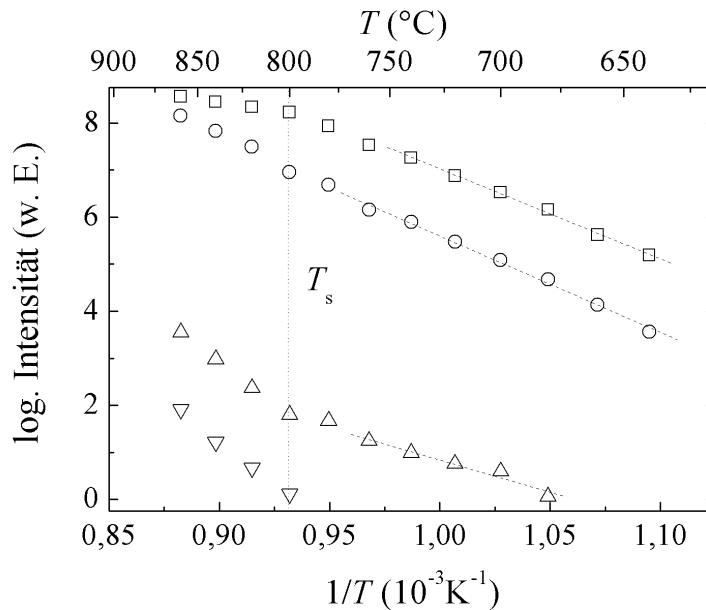
Die Quelle halogenidischer Dämpfe in der Atmosphäre von Glasschmelzöfen liegt im Gemenge. Nachwirkungen fluoridhaltiger Scherben spielen nur noch eine untergeordnete Rolle, da der Einsatz von Fluoriden als Fließmittel seit Jahren nicht mehr üblich ist [48].

Dementsprechend ist der Anteil halogenidischer Emissionen in sauerstoffbefeuchten Wannen aufgrund des niedrigeren Gesamtabgasstromes deutlich höher.

Gebhardt et al. geben insbesondere Soda und Natriumsulfat als die Hauptchloridquellen an. So fanden sie in beiden genannten Rohstoffen NaCl–Massenanteile von bis zu 0.5 % [49]. Da der Anteil von Soda am Gemenge deutlich höher ist als der des Sulfates, gilt die Soda als der entscheidende Faktor. Der Einsatz natriumchloridärmerer Rohstoffe wäre mit erheblichen Mehrkosten verbunden, insbesondere, da die Kosten für Soda ohnehin schon bis zu 70% der Gemeinkosten verursachen. Fluoridionen wiederum finden dieselben Autoren als verbreitetes Spurenelement in praktisch allen Rohstoffen mit Massenanteilen zwischen 0.001 % (Kalk, Soda) und 0.2 % (Phonolith, Basalt). Eine zusätzliche Halogenidquelle sind außerdem Filterstäube und Schlacken (Calumite), die im Gemenge wiederverwertet werden.

Die für die Halogenidverdampfung in Glasschmelzöfen relevanten Reaktionen sind in Tab. 2.3 aufgeführt. Zunächst verdampfen sowohl Chloride als auch Fluoride, die als in der Schmelze gelöste Alkalihalogenide betrachtet werden können, molekular als Monomere, Dimere oder höhere Cluster. Die Entstehung solcher Cluster konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Knudsen-effusionsmassenspektrometrie bis hin zur Tetramerbildung beobachtet werden. Abb. 2.2 zeigt diesbezüglich die erhaltene Temperaturabhängigkeit der KCl–Verdampfung und die Bildung von Oligomeren sowie die aus dem Anstieg der Kurven berechneten Verdampfungsenthalpien.

Fluoride verdampfen in geringen Mengen zudem als Siliziumfluorid, was jedoch an dieser Stelle eine untergeordnete Rolle spielt ([50] geben den Dampfdruck von  $\text{SiF}_4$  über einer Kalknatronsilicatschmelze mit  $5.2 \cdot 10^{-12}$  bar bei 1500 °C an). Gasförmige Alkalihalogenide werden jedoch nur oberhalb der Glasschmelze gefunden [49]. In Gegenwart von Wasser entstehen stattdessen in hohem Maße Chlor- und Fluorwasserstoffe, insbesondere im Ofenraum über der Wanne und in den Rekuperatorabzügen. Aus einem Vergleich der Reaktionskonstanten der direkten Verdampfung und der HF- bzw. HCl-Bildung ergibt sich, dass der Anteil der direkten Verdampfung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgrund der hohen Wasserdampfkonzentration im Ofenraum kleiner ist als der der Halogenwasserstoffbildung (vgl. Kap. 2.1). Der Anteil der durch direkte Verdampfung entstandenen Alkalihalogenide wird schließlich in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  und feuchter Luft nahezu vollständig zu Halogenwasserstoffen und Alkalisulfaten umgesetzt. Eventuell verbleibende Alkalihalogenide kondensieren dann zusammen mit Alkalisulfaten im Kamin oder in den Rekuperatoren, oder sie werden als Staub ausgetragen.



**Abbildung 2.2:** Evaporation von  $KCl$  und Bildung von Oligomeren in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ . Die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Ionenstromintensität <sup>Ann. 1)</sup> ist proportional zum jeweiligen Dampfdruck über der Probe.  $\square$   $(KCl)_1$ ,  $\Delta H_v = 159$  kJ/mol;  $\circ$   $(KCl)_2$ ,  $\Delta H_v = 170$  kJ/mol;  $\triangle$   $(KCl)_3$ ,  $\Delta H_v = 113$  kJ/mol;  $\nabla$   $(KCl)_4$ ,  $\Delta H_v = 159$  kJ/mol. ( $\Delta H_v$  = Verdampfungsenthalpie)

Die Halogenwasserstoffemissionen einer Glasschmelzwanne werden also durch die Chlorid- und Fluoridgehalte in den Rohstoffen, insbesondere in der Soda, sowie durch den Schwefelgehalt der Ofenatmosphäre (Läutermittel und Brennstoff) bestimmt. Sie steigen mit verstärkter Sulfatläuterung sowie mit sulfatreicherem Brennstoff, vor allem beim Brennstoffwechsel vom Erdgas zu Heizöl.

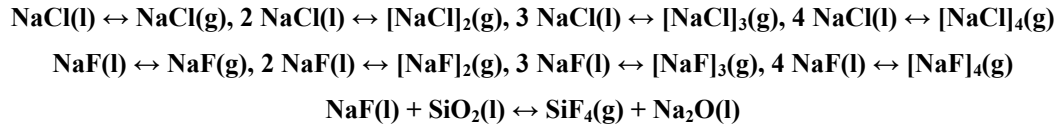
Der derzeit gültige Grenzwert für Fluor und seine gasförmigen Verbindungen im Abgas von Anlagen zur Herstellung von Glas beträgt  $5 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ . Die Glashersteller sind weiterhin angehalten, die Fluoridemissionen durch die Auswahl fluoridarmer Rohstoffe so niedrig wie möglich zu halten und, falls fluoridische Rohstoffe eingesetzt werden, dies zu dokumentieren (TA Luft, [3]). Der Grenzwert wird durch den Einsatz geeigneter Filter, in der Regel  $\text{Ca(OH)}_2$ -Absorberpartikel, die in den Abgasstrom injiziert werden, in Verbindung mit einem elektrostatischen Abscheider erreicht beziehungsweise unterschritten [47, 51].

Ann. 1) Dampfdruckmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem Hochtemperatur-Knudsen-effusionsmassenspektrometer (HT-KEMS, Finnigan MAT CH61) bei  $10^{-9}$  mbar durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte dabei durch Aufnahme einer Schmelzpunkt- und Dampfdruckreihe von Sn, Zn, Cu und Ag sowie mit Hilfe von Referenzdaten [12].

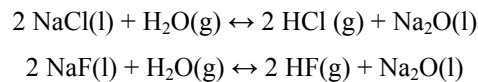
**Tabelle 2.3:** Verdampfungs- und Folgereaktionen der Halogenide in Glasschmelzöfen. Die Hauptreaktionen sind hervorgehoben.

---

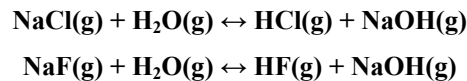
direkte Verdampfung als Monomer oder Cluster:



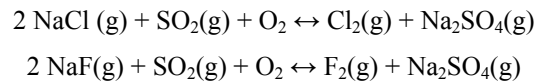
Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf:



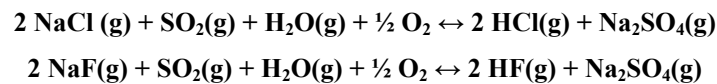
Folgereaktion in Gegenwart von Wasserdampf:



Folgereaktion in Gegenwart von SO<sub>2</sub>:



Folgereaktion in Gegenwart von SO<sub>2</sub> und Wasserdampf:



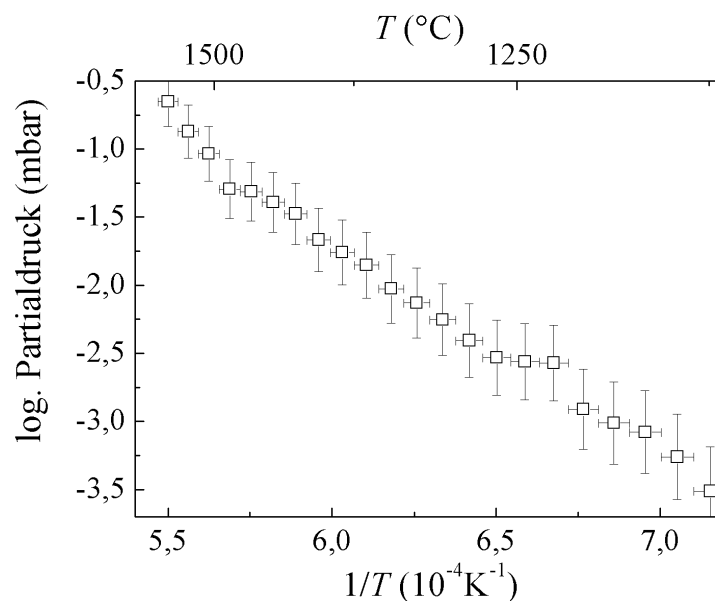
## 2.2.4 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid gilt als einer der wichtigsten Indikatoren zur quantitativen Beschreibung von Verbrennungsvorgängen, insbesondere der Vollständigkeit einer Verbrennung und der Rußbildung. Somit sind sowohl die lokale CO-Konzentration im Ofenraum als auch die CO-Konzentration im Abgas als Parameter zum Beispiel zur Beschreibung des Energiehaushaltes und des Redoxzustandes von großem Interesse [5]. Eine umfassende Beschreibung der Entstehung und Wirkung liefert [52]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Kohlenmonoxid als Untersuchungsparameter gewählt.



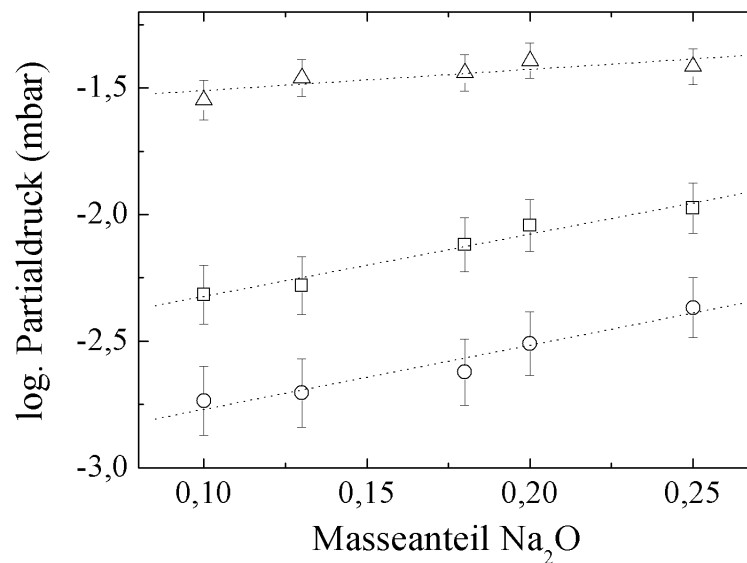
## 2.2.5 Alkalische Verdampfungsprodukte über Silicatschmelzen

Die Alkaliverdampfung aus Gläsern wurde in zahlreichen Arbeiten insbesondere hinsichtlich der verdampfenden Spezies und der thermodynamischen Charakterisierung in der Mehrzahl massenspektroskopisch untersucht [21, 22, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Bereits bei Temperaturen um 1000 °C können über Silicatglasschmelzen Alkalipartialdrücke um  $10^{-4}$  mbar beobachtet werden (Abb. 2.3), wobei Kalium beziehungsweise Kaliumoxid in der Regel volatiler ist als Natrium. Als dominierende Spezies kommen aufgrund des hohen Wassergehaltes der Ofenatmosphäre vor allem Hydroxide (NaOH), außerdem Halogenide (NaCl, NaF) sowie unter reduzierenden Bedingungen elementares Natrium beziehungsweise Kalium in Frage. Eine Ausnahme bilden lediglich Borosilicatglasschmelzen, aus denen die Alkalien nahezu unabhängig vom Wasserpartialdruck hauptsächlich als weitaus volatilere Alkalimetaborate (Kap. 2.2.6) verdampfen. In Gegenwart von  $\text{SO}_2$  reagieren diese Spezies weiter zu Sulfaten. Natriumsulfat schließlich kondensiert bei einer Temperatur um 1100 °C zu feinen Tröpfchen [61], deren Schmelzpunkt bei 884 °C liegt. In Abwesenheit von  $\text{SO}_2$  kondensieren die Alkalien in der Regel als Alkalicarbonate. Carbonat- und Sulfatschmelzen wirken im Kontakt mit den in Glasschmelzöfen verwendeten Feuerfestmaterialien hochkorrosiv. Die für die Alkaliverdampfung relevanten Reaktionen sind in Tab. 2.4 angeführt.



**Abbild 2.3:** Alkalidampfdruck über einem Kalknatronsilicatglas in Abhängigkeit von der Temperatur (Glaszusammensetzung 77 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ , 10 Ma.-%  $\text{CaO}$ , 13 Ma.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). <sup>Anm. 1)</sup>

Abb. 2.3–4 zeigt das Verhalten alkalischer Dampfspezies über standardisierten Kalknatronsilicatgläsern, wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefunden wurde. Während wie bereits beschrieben schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke zu beobachten sind, nimmt die Aktivität mit der Alkalikonzentration erwartungsgemäß ab. Dies ist vor allem für das Auftreten oberflächlicher Alkaliverarmung der Schmelze von Bedeutung.



**Abbild 2.4:** Isothermen der Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Alkaligehalt eines Kalknatron–silicatglases der Zusammensetzung (90-x) Ma.-% SiO<sub>2</sub>, 10 Ma.-% CaO, x Ma.-% Na<sub>2</sub>O bei 1200 °C (○), 1300 °C (□) und 1400 °C (△). <sup>Anm. 1)</sup>

## 2.2.6 Dämpfe über borathaltigen Schmelzen

Eine detaillierte Betrachtung der Borverdampfung aus Glasschmelzen liefern Heide et al. in [62]. Die dominierenden borhaltigen Dampfspezies über Alkaliborosilicatgläsern (z. B. C–Glas) sind Alkalimetaborate [24], deren hohe Volatilität schon in den 1930er Jahren nachgewiesen wurde [63]. Borhydroxide weisen hingegen einen deutlich niedrigeren Dampfdruck auf, so dass der Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre kaum Einfluss auf die Borverdampfung hat. Dies ist sicherlich von Vorteil für *Oxyfuel*–Wannen mit hohem Wasserpartialdruck, in denen der (Ab–)Gasvolumenstrom sehr niedrig und deshalb die stationäre Gasschicht über der Schmelze, durch die die verdampfende Spezies diffundieren

muss, vergleichsweise breit ist. Dem gegenüber spielt die reaktive  $\text{HBO}_2$ – beziehungsweise  $\text{H}_3\text{BO}_3$ –Verdampfung [64] aus alkaliarmen Silicatglasschmelzen wie zum Beispiel E–Glas eine deutlich wichtigere Rolle, was wiederum eine strenge Kontrolle des Wassergehaltes der Atmosphäre empfehlen lässt. Die hohe Volatilität der Metaborate, meist in Verbindung mit sehr hohen Schmelztemperaturen ( $>1550\text{ °C}$ ) und hohen Gasströmen über der Schmelze führt zu borat– und alkaliverarmten Oberflächen mit einer Tiefe zwischen 0.5 und 3 mm. Wird diese  $\text{SiO}_2$ –reiche Schicht nicht beispielsweise durch Rühren vollständig entfernt, verursacht sie im späteren Produkt Inhomogenitäten, von Schlieren bis zu Cristobalitsteinchen [65].

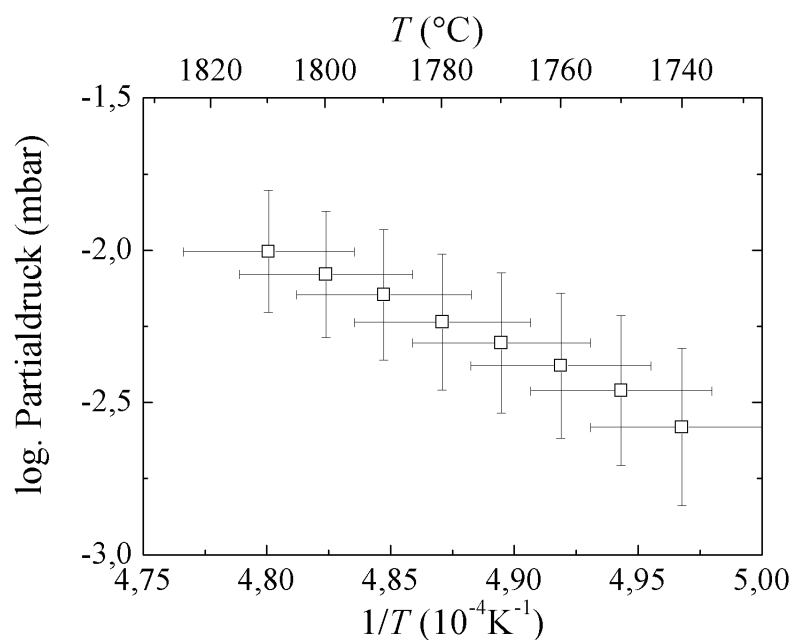
### 2.2.7 Schwermetalldämpfe

Unter den Schwermetallen gehört insbesondere Blei zu den volatilsten Spezies in technischen Glasschmelzen. Früher aus ökonomischen Gründen (Verlust teurer Rohstoffe durch Verdampfung, Wannenkorrosion), heute aus ökologischer Sicht wird die Bleiverdampfung aus unterschiedlich zusammengesetzten Bleisilicatschmelzen immer wieder untersucht [66, 67, 68, 69, 70, 71]. Ab Temperaturen von  $1200 - 1400\text{ °C}$  verdampft Blei mit hohem Dampfdruck elementar, als Bleioxid sowie mit steigender Temperatur als Bleioxidcluster. Die sehr hohen Verdampfungsraten aus der Schmelzeoberfläche können in der Regel nicht durch Diffusion aus dem Inneren kompensiert werden, was zu einer Bleiverarmung der Oberfläche führt [72, 73]. So finden Matoušek und Hlavac in Laborversuchen bei  $1300\text{ °C}$  bereits nach einigen Stunden eine oberflächliche Bleiverarmung von 50 % [69]. Wie auch im Falle der Borverdampfung kann diese verarmte Schicht über industriellen Schmelzen bis zu 3 mm dick sein. Einige Hersteller machen sich jedoch die Verarmungserscheinungen zunutze, da sie eine Erhöhung der oberflächlichen chemischen Resistenz des fertigen Produktes beziehungsweise eine scheinbare Erniedrigung der Bleilöslichkeit nach DIN 51031 [74] mit sich bringen und so die Einhaltung vorgeschriebener Grenzwerte ermöglichen [72]. Reduzierende Bedingungen im Ofenraum führen in der Regel zu einer deutlichen Erhöhung der Verdampfungsraten durch Reduktion der Oxide an der Schmelzeoberfläche. Auch die Gegenwart von Wasser beschleunigt die Schwermetallverdampfung weiter [75], was auf die Bildung von Hydroxiden zurückzuführen ist. Um  $1000\text{ °C}$  kondensieren Bleidämpfe in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  als hochkorrosives  $\text{PbSO}_4$ . Eine vertiefende Betrachtung der Schwermetallverdampfung aus Glasschmelzen, insbesondere der Verdampfung von Blei, Cadmium und Antimon aus einer Kalkkalisilicatglasschmelze, liefert Lindig in [76].

### 2.2.8 Siliziummonoxid

Obwohl die Thermodynamik des Systems Si–SiO<sub>2</sub> insbesondere aus metallurgischer Sicht über mehrere Jahrzehnte umfassend diskutiert wurde und noch immer diskutiert wird (z. B. [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86] oder Schnurre et al. in [87]), stehen für die Verdampfung von Siliziumoxid aus Glasschmelzen praktisch keine Daten zur Verfügung. Oberhalb von 1450 °C, also bei in Glasschmelzöfen relevanten Temperaturen, finden sich in der Dampfphase über Siliziumdioxid insbesondere das Monoxid SiO, weiter elementares Silizium und Sauerstoff. Bei Temperaturen über 1800 °C wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Effusionsmassenspektrometrie auch die Existenz von [SiO]<sub>2</sub>-Dimeren bestätigt. Abb. 2.5 zeigt die SiO–Verdampfung aus einem Kieselglas (min. 99.9 % SiO<sub>2</sub>), wie sie massenspektrometrisch beobachtet wurde. Zu erwartende Verdampfungsreaktionen zeigt Tab. 2.4.

Die Verdampfung von SiO<sub>2</sub> aus Glasschmelzen spielt im Allgemeinen aufgrund der niedrigen Dampfdrücke bei Temperaturen unter 1500 °C keine nennenswerte Rolle.

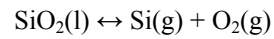
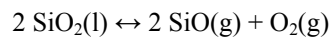


**Abbild 2.5:** Siliziummonoxiddampfdruck über reinem SiO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur. <sup>Anm. 1)</sup>

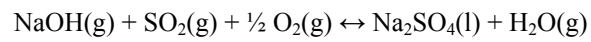
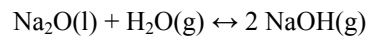
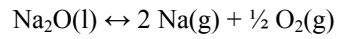
**Tabelle 2.4:** *Einige an Glasschmelzen auftretende Verdampfungsreaktionen.*

---

SiO<sub>2</sub>-Verdampfung:

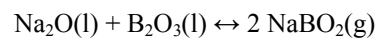
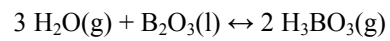
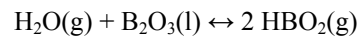


Alkaliverdampfung und Kondensation:

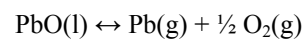
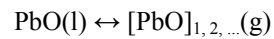


siehe Kap. 2.2.6

Boratverdampfung:



Bleiverdampfung:





# 3 METHODEN DER INDUSTRIEL- LEN ABGASANALYTIK

Im vorangegangenen Kapitel wurden die die Ofenatmosphäre charakterisierenden Komponenten und ihr Verhalten untereinander sowie im Gesamtsystem aus aktueller Sicht beschrieben.

Ökonomische wie auch ökologische Beweggründe haben in den letzten Jahrzehnten zu einer deutlichen Erhöhung des Niveaus der experimentellen Analytik an Glasschmelzöfen geführt, nicht zuletzt auch durch gesetzliche Vorgaben. Dennoch sind prozessbegleitende *in situ*-Messungen an der Atmosphäre derzeit in weiten Bereichen noch nicht möglich. Zur Steuerung und Regelung der sensiblen Vorgänge in Glasschmelzöfen werden neuartige hochselektive und –sensitive Sensoren benötigt. Mit ihrer Hilfe können nicht nur der Energiebedarf und die Emissionen der Öfen optimiert, sondern auch die Glasqualität entscheidend verbessert werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten als Stand der Technik geltenden Technologien zusammengefasst. Ein weiterer Abschnitt geht vertiefend auf industriell nicht oder erst in Ansätzen angewandte Möglichkeiten der Laserspektroskopie zur Analyse industrieller Verbrennungsvorgänge ein.

## 3.1 Stand der Technik

Prinzipiell können drei Arten von Möglichkeiten zur Kontrolle von Glasschmelzprozessen unterschieden werden: erstens die Kontrolle der Eingangsparameter wie Gemenge- oder Brennstoffzusammensetzung, zweitens die Kontrolle der Ausgangsparameter wie Brechzahl, Farbe oder Fehlerquote des erschmolzenen Glases, und drittens die Kontrolle der Prozessparameter wie Temperatur, Viskosität oder Ofenatmosphäre. Insbesondere die beiden ersten Gruppen sind Stand der Technik und bei einer ganzen Reihe von Glasherstellern implementiert. Die Kontrolle der Eingangsparameter ist jedoch aufgrund stetig wechselnder Rohmaterialien häufig recht komplex. Zudem erlaubt sie eine Einflussnahme nur auf einen

Teil der zahlreichen die Glasqualität bestimmenden Faktoren. Die Ausgangsparameter andererseits sind verhältnismäßig einfach zu bestimmen (z. B. automatisierte Farb-, Form- und Fehlererkennung), allerdings bedingt die Verweilzeit des Glases im Ofen von oft mehr als zwei Tagen eine stark eingeschränkte zeitliche Korrelierbarkeit mit anderen Prozessparametern. Ein Fehler wird also meist erst dann erkannt, wenn es schon zu spät ist.

Damit liegt der derzeitige Interessenschwerpunkt also auf einer Kombination aller drei Gruppen von Sensoren, wobei insbesondere die der dritten Gruppe, also die prozessbegleitenden Sensoren in weiten Bereichen erst konzeptionell beziehungsweise noch gar nicht zur Verfügung stehen.

Typische Glasschmelzöfen besitzen heute Temperaturfühler (in der Regel Thermoelemente) zur Kontrolle der Schmelze- und Abgastemperatur sowie der Temperatur der Ofenwandung. Zusätzlich werden Sensoren zur Kontrolle der Glasspiegelhöhe (Platinfühler, Laserreflexion oder Absorption schwach radioaktiver Strahlung), des Druckes im Ofenraum (Manometer) und der Sauerstoffaktivität im Abgas ( $\lambda$ -Sonde) eingesetzt.

Hinsichtlich der Ofenatmosphäre wird in den meisten deutschen Glasschmelzöfen wie bereits erwähnt insbesondere der Gasdruck, die (Abgas-)Temperatur sowie die Sauerstoffaktivität im Abgas prozessbegleitend und kontinuierlich ermittelt. Aus der Sauerstoffaktivität kann der Sauerstoffgehalt im Abgas berechnet werden. Dieser wiederum erlaubt Rückschlüsse auf den Luftbedarf und die Vollständigkeit der Verbrennung. Üblicherweise beträgt die Restsauerstoffkonzentration im Abgas ca. 0.2 bis 1.0 Vol.-%, was einem Luftüberschuss von 1–5 Vol.-% entspricht. Allerdings reichen diese Daten noch nicht aus, um die Verbrennung tatsächlich zu charakterisieren. Im Abgas typischer Aggregate (insbesondere Erdgas/Luft-befuerter Öfen) werden CO-Werte von um  $500 \text{ mg/m}^3$  gefunden, was auf eine unvollständige Verbrennung hindeutet. Somit wäre hier ein zusätzlicher kontinuierlicher CO-Sensor nötig, der jedoch derzeit für Hochtemperaturanwendungen nicht verfügbar ist. Insbesondere aus ökologischer Sicht ergänzt sich dieser Bedarf außerdem durch einen NO/NO<sub>x</sub>-Sensor.

Faber und Beerken beschreiben den Bedarf an neuen Sensoren wie in Tab. 3.1 zusammengefasst [88].

Neben dem beschriebenen Bedürfnis nach kontinuierlicher Messtechnik zur Prozesssteuerung und -regelung durch den Hüttenbetreiber, welches seine Ursache meist in ökonomischen Fragen begründet sieht, werden mit gleicher Wichtigkeit auch diskontinuierliche Emissionsmessungen zum Beispiel durch die Hüttentechnische



Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG, [89]), dem Technischen Überwachungsverein (TÜV, [90]) oder auch den Hüttenbetreiber selbst durchgeführt. Diese Messungen dienen in der Regel der Kontrolle der Einhaltung vorgeschriebener Grenzwerte [3], sind also ökologisch begründet.

**Tabelle 3.1:** *Bedarf an neuartigen Sensoren für die Glasindustrie nach Faber und Beerens [88].*

Sensor	Parameter
Homogenitätssensoren	Änderungen in der (Schmelze-) Zusammensetzung
Fehlersensoren	ungenügende Läuterung, Steine, Blasen, ...
NO/CO/O <sub>2</sub> - Sensoren	Brennereinstellungen, Brennstoff- und Luftmenge, NO <sub>x</sub> -Minimierung
Gemengeteppich-/Schaumsensoren	Gemengeeinlage, Energieeintrag, Ofenarchitektur- und -atmosphäre
Schwefelsensoren	Sulfatläuterung, Redoxzustand, Farbkontrolle
Glasströmungssensoren	Glasströmungen
Wärmeflussensensoren, Temperatursensoren	Energieeintrag, Brennstoff- und Luftmenge, Brennereinstellungen

So werden seit den 1970er/80er Jahren schon Staubemissionsmessungen gravimetrisch durch Absaugen eines Teilstromes gemäß VDI-Richtlinie 2066 [91, 92, 93] durchgeführt. Auch NO<sub>x</sub>-, CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen werden in einem abgesaugten Teilstrom ermittelt. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe eines Infrarotspektrometers sowie im Falle von NO<sub>x</sub> vergleichend durch einen Chemilumineszenzanalysator. Zusätzlich wird die O<sub>2</sub>-Konzentration über eine Sauerstoffsonde ermittelt. Die Messgase werden verfahrensbedingt konditioniert (z. B. Messgaskühler, Feinfilter), insoweit kann hier nicht von einer *in situ*-Analytik gesprochen werden [94]. Obwohl die Messleitungen zur Vermeidung einer Taupunktunterschreitung beheizt werden, liegen die Temperaturen der Gase während der Messung weit unterhalb der Ofentemperaturen (um 120 – 400 °C). Halogenidemissionen wie

Chlor- oder Fluorverbindungen (insbesondere HCl und HF) nach VDI-Richtlinien 2470 [95] und 3488 [96, 97] können mit Hilfe eines elektrostatischen Abscheiders durch Absorption an in den Gasstrom eingebrachten  $\text{Ca(OH)}_2$ - oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Partikeln und anschließende Filterstaubanalyse bestimmt werden [47, 51]. Eine verbesserte Methode ist in [98] beschrieben. Ein Abgasteilstrom wird abgesaugt (*Bypass*) und durch eine Kolonne von Absorberlösungen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$  für Chloride, NaOH für Fluoride) geleitet. Die Menge der absorbierten Halogenide wird dann nasschemisch (Titration oder Ionenchromatographie) ermittelt. Weitere Komponenten, insbesondere Schwermetalle, sind massenspektrometrisch oder z. B. mittels optischer Emissionsspektroskopie ebenfalls nach Aufschluss von Filterrückständen in einem Plasma (ICP-OES) bestimmbar.

### 3.2 Laserspektroskopische Untersuchung von Verbrennungsvorgängen

Die international anerkannten und weit verbreiteten Methoden zur industriellen Abgasanalytik sind in erster Linie also nasschemische Methoden sowie ergänzend die Gaschromatographie in Verbindung mit Leitfähigkeitssensoren, Infrarot- und Chemilumineszenzspektrometern, Massenspektrometern oder anderen konventionellen Messeinrichtungen. Diese traditionellen Verfahren bilden die Vergleichsgrundlage für die Beurteilung möglicher Alternativen, jedoch weisen sie eine Reihe von offensichtlichen Nachteilen auf. Nasschemische Verfahren bedürfen aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Sensitivität in der Regel eine Anreicherung der zu untersuchenden Spezies beziehungsweise eine relativ hohe Messdauer. Auch die anderen genannten Verfahren erfordern die Entnahme von Proben sowie deren Konditionierung. Neben der Messdauer und der Veränderung der für den zu untersuchenden Prozess relevanten Rahmenbedingungen (*ex situ*-Messung) sind verfahrensbedingt auch weitere Fehlerquellen zu beachten. So zum Beispiel Konzentrationsverluste durch Kondensation oder Adsorption an Messleitungen, wie sie bei einer Vielzahl relevanter Emissionsspezies (z. B.  $\text{NH}_3$ , Halogenwasserstoffe) auftreten.

Linnerud et al. definieren für eine „idealen“ Gasmonitor drei Grundanforderungen: (a) er sollte korrekt und unbeeinflusst von anderen Spezies oder Stäuben messen, (b) Druck- und Temperatureinflüsse automatisch kompensieren und (c) kontinuierlich und zeitnah messen [99]. Für die industrielle Anwendbarkeit kommen die Forderungen nach geringem Wartungsbedarf ohne oder mit nur wenig Verbrauchsmaterial, nach hoher Zuverlässigkeit und

Verfügbarkeit, nach hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit und nach Funktion der Komponenten bei Raumtemperatur hinzu.

Auf dem Gebiet der optischen Analytik treten in den letzten Jahren neben die breitbandige Spektroskopie (v. a. konventionelle nicht-dispersiven Infrarotspektroskopie, NDIR, und interferometrischen Infrarotspektroskopie, FTIR) zunehmend auch laseroptische Verfahren mit hoher spektraler Auflösung, von denen das derzeit am weitesten verbreitete die laserinduzierte Fluoreszenzanalyse (LIF, [100]) ist. Für die Verwendung von abstimmbaren Laserquellen in optischen Spektrometern sprechen eine Reihe von Eigenschaften: So ermöglicht die spektrale Schmalbandigkeit hochselektive Messungen mit konventionellen Detektoren. Weiter geht die geringe Divergenz der Laserstrahlung mit einer hohen Ortsauflösung einher und schließlich erlaubt die Verwendung gepulster Laser auch hohe temporale Auflösungen, wie sie z. B. zur Untersuchung turbulenter Vorgänge gefordert werden.

Besonders unter Normal- und Hochdruckbedingungen ist die Anwendbarkeit der LIF jedoch häufig durch Quenching begrenzt (z. B. [101, 102]). Hinzu kommen die Temperaturabhängigkeit der Besetzungsdichte des Grundzustandes sowie temperatur- und druckabhängige Linienverbreiterungs- und -verschiebungseffekte, die insbesondere bei der Untersuchung von Flammen eine kritische Datenauswertung erfordern. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit vor allem bei der Spurenanalyse in Verbrennungsvorgängen erfolgt die Anregung oft breitbandig über mehrere Übergänge der zu untersuchenden Spezies. In diesem Fall kommen als weitere Unsicherheitsfaktoren Interferenzen mit Fremdübergängen hinzu [103]. Eine Reihe aktueller Arbeiten beschäftigt sich mit der Umgehung oder Minimierung dieser Probleme (z. B. Detektion von Sauerstoff [104], Hydrocarbonate [105] oder Stickstoffmonoxid und Hydroxidionen [106, 107]). Die Detektion von CO durch Zwei-Photonen-LIF wird in [108, 109, 110] gezeigt. Während die Mehrzahl der Arbeiten auf Anregung durch Excimerlaser im ultravioletten Spektralbereich (UV) basiert, beschreiben Kirby und Hanson die Detektion von CO durch Infrarot-LIF [111]. Trotz der Vielzahl vielversprechender Ansätze bleibt die Selektivität und Sensitivität quantitativer LIF-Untersuchungen an Verbrennungen derzeit aber noch begrenzt.

Neben der laserinduzierten Fluoreszenz steht die Absorptionsspektroskopie, die aufgrund der Verfügbarkeit kommerzieller schmalbandiger Lichtquellen (vgl. Kap. 4.3) vorwiegend im nahen Infrarot durchgeführt wird (*tunable diode laser absorption spectroscopy*, TDLAS). Einen ausführlichen Überblick dazu liefern Allen in [112] und Webber et al. in [113],

während Linnerud vertiefend auf industrielle Anwendungen eingeht [99]. Die TDLAS ermöglicht die berührungslose Detektion einer Vielzahl von Abgasspezies, insbesondere auch CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NO unter unterschiedlichsten Bedingungen (z. B. [114, 115, 116, 117] und Faber in Glasschmelzöfen [118]). Da im NIR jedoch fast ausschließlich nur Unterschwingungen der zu untersuchenden Spezies mit teilweise sehr niedrigen Linienstärken detektierbar sind, ist die Sensitivität der Methode begrenzt. Dies führt zur Forderung nach möglichst langen Absorptionswegen (einige Meter), die unter realen Bedingungen kaum realisierbar sind. Mehrfaches Passieren des Messvolumens durch Reflexion des Signals an Spiegeln ist sowohl aufgrund der Anfälligkeit der Reflexionseigenschaften der Spiegel in realen Verbrennungen (staubhaltige Atmosphären, sehr hohe Temperaturen, Kondensation) als auch aufgrund teilweise hoher Untergrundabsorption durch Fremdspezies und Streuung des Signals kaum möglich. Dies gilt verstärkt für *multipass*-Zellen (MPCs, White-Zelle [119], Herriott-Zelle [120]), die zudem keine *in situ*-Messungen in Ofenräumen erlauben. Auch die Cavity-Ringdown-Spektroskopie [121, 122] erscheint somit trotz gegenüber herkömmlicher TDLAS höherer Sensitivität vor allem aufgrund der an den Resonator zu stellenden Anforderungen ungeeignet und ermöglicht wie die MPCs ebenfalls keine *in situ*-Messungen.

Bisher zur Untersuchung von Verbrennungsvorgängen erst wenig beachtete Alternativen bieten die Vibrationsspektroskopie durch Oberflächen-Summenfrequenzerzeugung (SFG-SVS, [123]) und die Evaneszenzfeldspektroskopie [124, 125, 126], wobei letztere experimentell einfacher zu realisieren ist. Beide Verfahren sind aber invasiv, das heißt, sie bedürfen entweder der Verwendung von Sonden, die in den Untersuchungsraum eingeführt werden oder der Extraktion eines Teilstromes. Insbesondere die Evaneszenzfeldspektroskopie im MIR bietet dann aber hohe Selektivität und Sensitivität auf einem breiten Einsatzgebiet.

Optothermale Spektroskopie ist nur von grundlegendem Interesse und für Anwendungen außerhalb extremer Laborbedingungen ( $< -270\text{ °C}$ ) nicht von Bedeutung [127].

Eine deutliche Steigerung der Sensitivität von Laserabsorptionsmessungen bietet der Übergang vom nahen zum mittleren Infrarotbereich, wie er Inhalt der vorliegenden Arbeit ist. Im folgenden Kapitel sollen nun die dafür nötigen Grundlagen geliefert werden.

# 4 ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE IM MITTLEREN INFRAROT

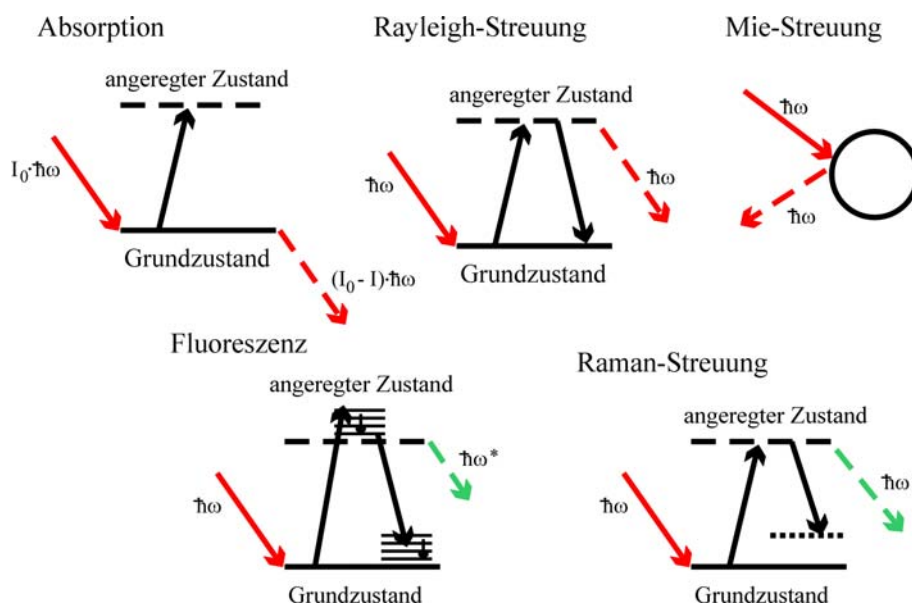
Die Atmosphäre von Glasschmelzöfen sowie Möglichkeiten ihrer Analyse waren Inhalt der vorangegangenen Kapitel.

Ein sehr hohes Potential für die Untersuchung industrieller Verbrennungsvorgänge hat aufgrund der hohen Selektivität und Sensitivität sowie der experimentellen Anpassungsfähigkeit die Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot. Zur Charakterisierung des Glasherstellungsprozesses und als *on line*-Sensor im Schmelzaggregat wird sie bisher jedoch praktisch nicht angewandt. Entsprechende Entwicklungen scheiterten an den vorhandenen experimentellen Möglichkeiten oder befinden sich noch immer im Frühstadium. Große Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiet der MIR-Laserspektroskopie und insbesondere der verfügbaren Lichtquellen eröffnen jedoch auch für die Glasindustrie neue Möglichkeiten.

Das folgende Kapitel soll die theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit entwickeln. Im Weiteren wird ein Überblick über im Hochtemperaturbereich zur Verfügung stehende Lichtquellen, Detektormaterialien sowie passive Infrarotmaterialien als Grundlage für die experimentelle Realisierung geliefert.

## 4.1 Allgemeines

Einer der großen Vorteile der optischen Spektroskopie zur Prozessüberwachung und Schadstoffanalyse ist, dass sie berührungslos, also ohne Eingriff in das System, durchgeführt werden kann. Obwohl besonders in industriellen Anwendungen oft auf eine *Bypass*-Analyse zurückgegriffen wird, ist die Entnahme von Proben und deren anschließende Aufbereitung prinzipiell nicht notwendig, wodurch hohe Messgeschwindigkeiten erzielt werden können. Dies wiederum ermöglicht die *on line*-und *in situ*-Beobachtung einer Vielzahl komplexer Reaktionen und Prozessschritte.



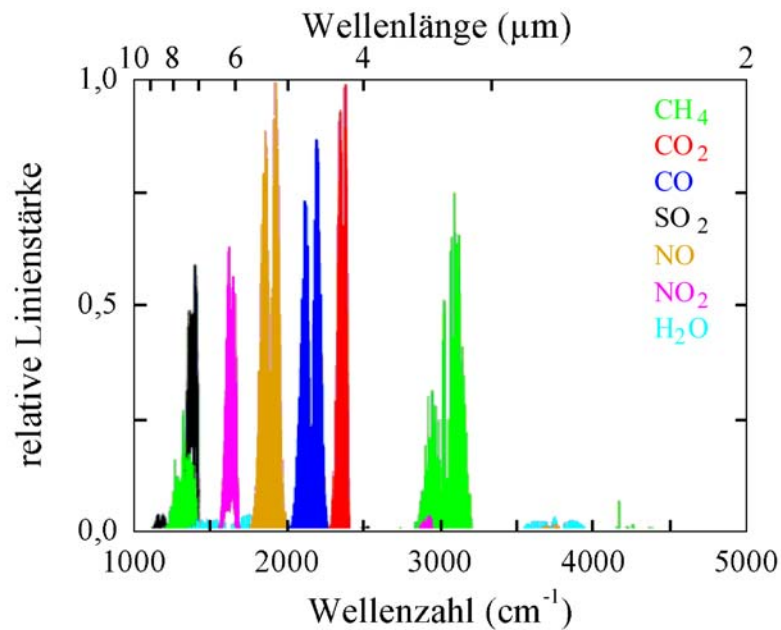
**Abbild 4.1:** Einige Licht–Materie–Wechselwirkungen (rote/grüne Pfeile: ein- und ausfallende Photonen der Energie  $\hbar\omega$ , schwarze Pfeile: Energieübergänge, gestrichelte Pfeile: detektierte Größen).

Als Beobachtungsparameter stehen wie in Abb. 4.1 verdeutlicht über den gesamten Spektralbereich eine ganze Reihe von Licht–Materie–Wechselwirkungen zur Verfügung. Hinsichtlich einer möglichst hohen Sensitivität sind jedoch vor allem die Fluoreszenz und die Absorption von großer Bedeutung. Wird neben der Sensitivität auch eine hohe Selektivität gefordert, bietet sich besonders die hochauflösende Spektroskopie fundamentaler Absorptionslinie im infraroten Spektralbereich an (Tab. 4.1). Diese fundamentalen Übergänge und entsprechende Absorptionslinien hoher Linienstärke zeigt die überwiegende Mehrheit aller Gasspezies im Wellenlängenbereich von 2 bis 20  $\mu\text{m}$ , also im mittleren infraroten Spektralbereich, was diesen für eine Vielzahl spektroskopischer Anwendungen hochinteressant macht (vgl. Kap. 3).

**Tabelle 4.1:** Wellenlängenbereiche im infraroten Spektralbereich.

	Wellenlängenbereich ( $\mu\text{m}$ )
nahes Infrarot NIR	0.78 – 2
mittleres Infrarot MIR	2 – 20
fernes Infrarot FIR	20 – 50
sehr fernes Infrarot SFIR	50 – 1000

In Abb. 4.2 sind die „Fingerabdrücke“ einiger Gasspezies im MIR aufgezeigt. Insbesondere die wichtigen Verbrennungsprodukte CO, NO und SO<sub>2</sub> weisen im Bereich um 3 bis 10 µm starke Absorption auf. Über das Absorptionsverhalten der in Glasschmelzöfen auftretenden Verdampfungsprodukte konnten derzeit keine zufriedenstellenden Daten ermittelt werden.



**Abbild 4.2:** Relative Linienstärke wichtiger Abgasspezies in Abhängigkeit von der Wellenlänge (HITRAN, [128]). Insbesondere ist CO (blau) um 4.9 µm und NO (orange) um 5.1 µm detektierbar.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich nun mit den theoretischen Grundlagen der Absorptionsspektroskopie im MIR.

## 4.2 Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

### 4.2.1 Natürliche Linienbreite

Die Ursache für die Existenz von Absorptionslinien im MIR sind Rotations-/Vibrationsübergänge zwischen zwei Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$  in einem Molekül. Während eines solchen Überganges wird die Frequenz

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (4.1)$$

absorbiert (beziehungsweise abgestrahlt,  $\hbar$ ...Plancksches Wirkungsquantum). Da die atomaren beziehungsweise molekularen Energiezustände oberhalb des Grundzustandes jedoch nicht stationär sind, sondern innerhalb der Lebensdauer  $\tau_2$  des angeregten Zustandes in den Grundzustand zurückfallen, ist die Energie  $E_2$  um  $\hbar/\tau_2$  verschmiert (Heisenbergsche Unschärferelation).

Die zugehörige natürliche Linienbreite  $\delta\nu$  ist dementsprechend

$$\delta\nu = 2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1} \right) (\text{Hz}). \quad (4.2)$$

Sie ist aufgrund ihres geringen Betrages für die Konzentrationsbestimmung aus Absorptionsmessungen nicht von Bedeutung.

#### 4.2.2 Dopplerverbreiterung

Die Relativgeschwindigkeit  $s$ , mit der sich Moleküle oder Atome der Masse  $m$  in einem Volumen bei der Temperatur  $T$  bewegen, bewirkt aus Sicht des Beobachters eine Verschiebung der Frequenz einer zu untersuchenden Spektrallinie (Dopplereffekt). Die Geschwindigkeitsverteilung  $N(s)$  in diesem Gas kann nach Maxwell durch

$$N(s) = \left( \frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \exp \left( \frac{-m \cdot s^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \quad (4.3)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $s$  der Betrag der Geschwindigkeit eines Teilchens in einer beliebig gewählten Raumrichtung und  $N(s)ds$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der in der gewählten Raumrichtung ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen  $s$  und  $s+ds$  besitzt. Es ist hier die wahrscheinlichste Geschwindigkeit gleich der mittleren Geschwindigkeit gleich 0.

Die Dopplerverschiebung der Frequenz  $\nu_0$  ist

$$(\nu - \nu_0) = \frac{s}{c} \cdot \nu \quad (4.4)$$

( $c$  Lichtgeschwindigkeit).

Damit kann die spektrale Frequenzverteilung beschrieben werden durch die Gaußverteilung

$$I_G(\nu) = \text{konst.} \cdot \exp \left[ \frac{-m \cdot (\nu - \nu_0)^2 \cdot c^2}{2 \cdot \nu_0^2 \cdot k_B \cdot T} \right] \quad (4.5)$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Delta\nu_G = 2 \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k_B \cdot T}{m \cdot c^2}} \quad (4.6)$$



oder mit der molaren Masse  $M$  und der universellen Gaskonstante  $R$

$$\Delta \nu_G = 2 \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot R \cdot T}{M \cdot c^2}} \quad (4.7)$$

$$\Delta \nu_G = \nu_0 \cdot 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (Hz)} \quad (4.8)$$

beziehungsweise in Wellenzahlen

$$\Delta \nu_G = \nu_0 \cdot 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}. \quad (4.9)$$

Die Dopplerverbreiterung von Absorptionslinien spielt insbesondere bei hohen Temperaturen eine Rolle. Eine Vorhersage ist aber bei Kenntnis der Temperatur unabhängig von der Teilchenkonzentration aus Gl. 4.6–9 möglich.

#### 4.2.3 Stossverbreiterung

Eine reine Dopplerverbreiterung liegt nur bei der Betrachtung isolierter Teilchen in einem unendlichen Volumen vor. In realen Gasen sind weitere Stöße zwischen benachbarten Teilchen, die die Phasenkorrelation zwischen den absorbierten Wellen vor und nach dem Stoß stören, zu berücksichtigen. Die mittlere Zeit  $\tau_0$  zwischen zwei Stößen ergibt sich nach der kinetischen Gastheorie aus der Geschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge  $l_f$ :

$$\tau_0 = \frac{l_f}{s} \quad (4.10)$$

Mit dem Stoßquerschnitt

$$A = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \quad (4.11)$$

ist die freie Weglänge

$$l_f = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot A \cdot n} \quad (4.12)$$

für die Bewegung durch ein Gas unter der Voraussetzung, dass die Teilchen 1 und 2 mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  und der Teilchendichte  $n$  die gleiche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion besitzen und beim Stoß keinen Drehimpuls austauschen.

Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{s}$  ist nach der kinetischen Gastheorie

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = \text{konst.} \cdot \sqrt{T} \quad (4.13)$$

während sich die Teilchendichte mit dem Druck  $p$  im Volumen  $V$  näherungsweise aus dem idealen Gasgesetz ergibt ( $N$  Teilchenzahl):

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{T \cdot k_B} = \text{konst.} \cdot p/T. \quad (4.14)$$

Damit ist

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\pi \cdot M \cdot k_B}{16 \cdot N_A}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \sqrt{T} / p \quad (4.15)$$

Die tatsächliche Dauer zwischen zwei Stößen ist nun poissonverteilt um diesen Mittelwert. Für die Wahrscheinlichkeit  $P$  für einen Stoß im Zeitfenster  $\tau$  bis  $\tau + \tau_0$  gilt entsprechend:

$$P = \frac{1}{\tau_0} \cdot \exp(-\tau / \tau_0) \quad (4.16)$$

Die absorbierten Wellen besitzen damit eine statistisch verteilte Phase. Für ihre spektrale Verteilung  $I_L(\nu)$  lässt sich dann zeigen, dass

$$I_L(\nu) = \text{konst.} \cdot \frac{2 \cdot \tau_0}{1 + (\nu - \nu_0)^2 \cdot \tau_0^2}. \quad (4.17)$$

$I_L(\nu)$  ist eine Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite

$$\Delta \nu_L = 2/\tau_0 = 2 \cdot \sqrt{\frac{16 \cdot N_A \cdot \pi}{M \cdot k_B}} \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot p / \sqrt{T} \text{ (Hz)} \quad (4.18)$$

beziehungsweise in Wellenzahlen

$$\Delta \nu_L = \frac{2}{c} \cdot \sqrt{\frac{16 \cdot N_A}{\pi \cdot M \cdot k_B}} \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot p / \sqrt{T} \text{ (cm}^{-1}\text{)}. \quad (4.19)$$

Es besteht somit die lineare Abhängigkeit

$$\Delta \nu_L = \alpha \cdot p \quad (4.20)$$

mit dem temperatur- und speziesabhängigen Druckverbreiterungskoeffizienten  $\alpha$ .

Weiter ist

$$\alpha(T) = \alpha_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\eta. \quad (4.21)$$

Der Temperaturexponent  $\eta$  für eine bestimmte Absorptionslinie hängt von der jeweiligen Gasspezies ab und kann empirisch oder mittels Modellrechnungen bestimmt werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Temperaturexponenten

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta \quad (4.22)$$

ist für absorptionsspektroskopische Konzentrationsmessungen in vergleichsweise engen Temperaturbereichen nur von untergeordneter Bedeutung (vgl. Tab. 4.2). Im Folgenden wird von einem  $\eta = 0.67$  ausgegangen [129].

#### 4.2.4 Quantifizierung von Absorptionslinien

Zwar können durch extreme Kühlung oder durch das Einstellen extrem niedriger Umgebungsdrücke Doppler- beziehungsweise Druckverbreiterung voneinander getrennt werden, für Untersuchungen in natürlichen Umgebungen ist aber grundsätzlich die Faltung beider Effekte zu berücksichtigen, die mathematisch zu einem Voigtprofil führt (Abb. 4.3):

$$I_V(\nu) = \text{konst.} \cdot \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-w^2} dw}{\left(\sqrt{\ln 2} \cdot \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \cdot \ln 2} \cdot \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_G} - w\right)^2} \quad (4.23)$$

( $w$  Integrationsparameter)

Die Breite dieses Profils kann mit einer Genauigkeit von mindestens 1% aus

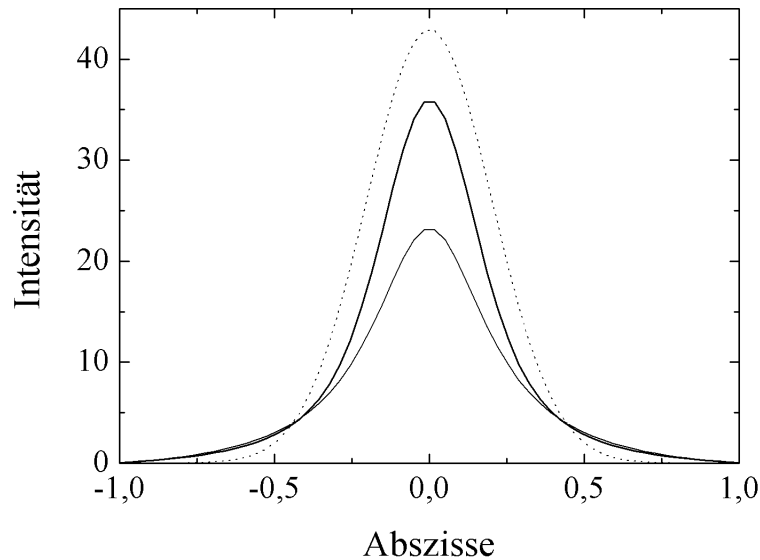
$$\Delta\nu_V = \frac{\Delta\nu_L}{2} + \sqrt{\frac{\Delta\nu_L^2}{4} + \Delta\nu_G^2} \quad (4.24)$$

beziehungsweise

$$\Delta\nu_V = 0.5346 \cdot \Delta\nu_L + \sqrt{0.2166 \cdot \Delta\nu_L^2 + \Delta\nu_G^2} \quad (4.25)$$

empirisch ermittelt werden [130].

Durch mathematische Anpassung eines Voigtprofils an die aufgenommenen Absorptionsdaten unter Vorgabe der Gaußbreite nach Gl. 4.9 kann also die Lorentzbreite und damit der Druck im Untersuchungsraum bestimmt werden (Gl. 4.20–21). Die Teilchendichte beziehungsweise Konzentration der zu untersuchenden Spezies ergibt sich weiter aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz (vgl. Kap. 8.1.1).



**Abbild 4.3:** *Ideales Gauß– (gepunktete Linie) und Lorentzprofil (durchgezogene Linie). Die Faltung beider Funktionen resultiert in einem Voigtprofil (fette Linie).*

#### 4.2.5 Linienstärke und Temperaturbestimmung

Das Lambert-Beersche Gesetz für den transmittierten Anteil  $I$  einer Strahlung der Ausgangsintensität  $I_0$  bei der Temperatur  $T$  lautet

$$I = I_0 \cdot \exp - (S_{n,m}(T) \cdot \varphi(\nu - \nu_0) \cdot n_x \cdot l_m) \quad (4.26)$$

mit der Linienstärke  $S_{n,m}$  des Übergangs  $n \rightarrow m$ , der Formfunktion  $\varphi(\nu - \nu_0)$  mit der Resonanzfrequenz  $\nu_0$ , der Teilchendichte  $n_x$  und dem Absorptionsweg  $l_m$ . Das Verhältnis der optischen Transmission zweier Übergänge derselben Spezies in unterschiedlichen Vibrationszuständen ist dann

$$\frac{\ln \left( \frac{I_1}{I_0} \right)}{\ln \left( \frac{I_2}{I_0} \right)} = \frac{S_1(T) \cdot \varphi_1(\nu - \nu_{0(1)}) \cdot n_x \cdot l_m}{S_2(T) \cdot \varphi_2(\nu - \nu_{0(2)}) \cdot n_x \cdot l_m} \quad (4.27)$$

Der Werte der Formfunktion im Resonanzfall sind für zwei Linien mit nur geringen Unterschieden im Verbreiterungsverhalten nahezu gleich (vgl. Kap. 8.1, Gl. 8.3-5). Damit

folgt näherungsweise für das Verhältnis der Transmission bei der jeweiligen Resonanzfrequenz:

$$\frac{\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right)}{\ln\left(\frac{I_2}{I_0}\right)} = \frac{S_1(T)}{S_2(T)} \quad (4.28)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken ergibt sich nun aus der Quantenphysik [131]:

$$S(T) = (g+1) \cdot \frac{N_i}{N} \cdot \frac{J}{2J+1} \quad (4.29)$$

für einen Übergang im P-Zweig mit den Rotations- und Vibrationsquantenzahlen  $J$  und  $g$ . Die Besetzungsdichte  $N_i/N$  des Energiezustandes  $E_i$  ist schließlich nach dem Boltzmannschen Energieverteilungssatz definiert durch

$$\frac{N_i}{N} = \frac{(2J+1) \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_B \cdot T}\right)}{Q(T)} \quad (4.30)$$

mit der Zustandssumme  $Q(T)$ .

Somit lässt sich wie von Hanson et al. gezeigt die Gastemperatur direkt aus dem Vergleich der gemessenen Intensitäten zweier Absorptionslinien bestimmen [132, 133]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Prinzip auf die *in situ*-Bestimmung von Temperaturen zur Quantifizierung tomographischer Konzentrationsverteilungsmessungen in Flammen übertragen. Daten zu Linienstärke und Quantenzahlen der detektierten Übergänge wurden der HITRAN-Datenbank [128] entnommen.

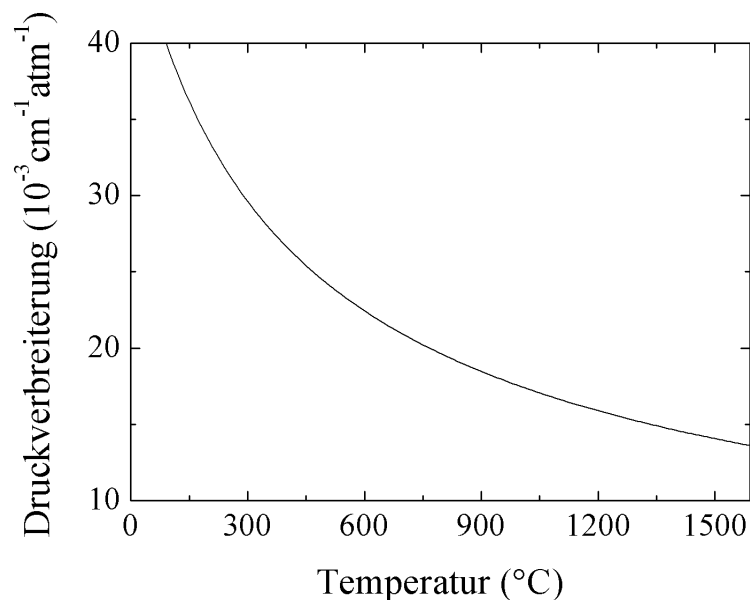
#### 4.2.6 Gasgemische

Reale Atmosphären sind immer Gemische aus mehreren Spezies. Dies ist für die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Quantifizierung von Absorptionsexperimenten insofern von Bedeutung, als dass der Druckverbreiterungskoeffizient einer Linie von der Zusammensetzung der das Molekül umgebenden Atmosphäre abhängt (vgl. Gl. 4.19). Allgemein gilt für den formalen Verbreiterungskoeffizienten  $\alpha_{\text{mix}}^X$  einer Linie der Spezies  $X$  in einer mehrkomponentigen Atmosphäre

$$\alpha_{\text{mix}}^X = \sum_i \alpha_i^X \cdot x_i \quad (4.31)$$

mit den Koeffizienten  $\alpha_i^X$  der Verbreiterung in einer binären Mischung mit  $i$  und dem Molenbruch  $x_i$  der Komponente  $i$ .

Tab. 4.2 fasst verschiedene Literaturwerte einiger für diese Arbeit relevanter Verbreiterungskoeffizienten zusammen. Wie in Abb. 4.4 gezeigt, lässt sich damit die Druckverbreiterung einer Kohlenmonoxidlinie im Inneren eines Schmelzofens temperaturabhängig vorhersagen.



**Abbild 4.4:** Zu erwartende CO–P(26) –Druckverbreiterung in der Atmosphäre eines Erdgas–Luft–beheizten Glasschmelzofens, wie er im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stand. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 4.31 für die Atmosphärenzusammensetzung 65 Vol.-% N<sub>2</sub>, 20 Vol.-% H<sub>2</sub>O, 14 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 1 Vol.-% O<sub>2</sub> unter Verwendung der in Tab. 6.2 angegebenen Verbreiterungskoeffizienten mit einem Temperaturexponenten von 0.67.

**Tabelle 4.2:** Einige für die Untersuchung von Verbrennungsvorgänge relevante Verbreiterungskoeffizienten in Gasmischungen (linke Seite: betrachte Spezies, rechte Seite: umgebende Spezies).

	$\alpha_0$ ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ )	$\eta$	$\beta$	betrachteter Temperaturbereich (K)	Quelle
CO-CO <sup>1)2)</sup>	45.9±0.55	0.66±0.05	-	298 – 453	[134]
CO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	105	0.77	0.050	300 – 2400	[135]
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sup>3)4)</sup>	135	0.75	0.013		
CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	69.7	0.72	0.017		
CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	80.6	0.74	0.017		
H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	136	0.84	0.060	0 – 3000	[136]
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sup>3)4)</sup>	419	0.92	0.070		
H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	95.2	0.86	0.070		
H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	59.4	0.83	0.060		
CO-H <sub>2</sub> O <sup>3)4)</sup>	122	0.774	0.013	200 – 3000	[137]
CO-CO <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	42.6	0.829	0.040		
CO-N <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	32.8	0.760	0.030		
CO-O <sub>2</sub> <sup>3)4)</sup>	27.1	0.684	0.029		
CO-H <sub>2</sub> O <sup>2)3)</sup>	104	0.75	-	300	[138]
CO-CO <sup>3)</sup>	55	0.75	-	81 – 200	[139]
CO-N <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	65	0.75	-		
CO-O <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	50	0.75	-		
CO-CO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	70	0.75	-		
CO-CH <sub>3</sub> /Luft-Flamme <sup>2)</sup>	70 <sup>2)3)</sup>	0.75-0.5	-	298-2123	[140]
CO-CO	58	-	-	298	[141]
CO-Abgas	13	-	-		
CO-He <sup>1)5)</sup>	46.81-49.24	0.7	-	298	[142]
CO-Ar <sup>1)5)</sup>	38.52-69.86	0.7	-		

<sup>1)</sup> 298 K <sup>2)</sup> TDLS-Messungen <sup>3)</sup> bei 300 K <sup>4)</sup> Robert-Bonamy-Modell [143] <sup>5)</sup> DFG-Laser

### 4.3 Lichtquellen

Als Lichtquellen kommen aufgrund der hohen Anforderungen an die Schmalbandigkeit für die selektive Detektion einzelner Absorptionslinien in Gasen und Gasgemischen praktisch ausschließlich Laser in Betracht.

Im nahen infraroten Spektralbereich sind geeignete Laserquellen in Form von bei Raumtemperatur arbeitenden single-mode-Diodenlasern kommerziell verfügbar, was ein Grund dafür ist, dass die Absorptionsspektroskopie an Gasen bisher hauptsächlich im NIR durchgeführt wird [112, 113]. Ein Nachteil der NIR-Spektroskopie ist jedoch, dass mit ihr keine fundamentalen Absorptionslinien erfasst werden können, da der Wellenlängenbereich, in dem sich diese „Fingerabdrücke“ praktisch aller Gase befinden, im MIR liegt. Somit ist die NIR-Spektroskopie auf Unterschwingungen angewiesen, deren Linienstärke meist mehrere Größenordnungen unter der fundamentalen Absorption liegt, was sich wiederum nachteilig auf die Nachweisgrenzen auswirken kann.

Die vorherrschenden durchstimbaren Lichtquellen im mittleren infraroten Wellenlängenbereich bis 10  $\mu\text{m}$  sind Laborlaser. Grundsätzlich ist die Mehrzahl aller Systeme kommerziell oder aber aus hauptsächlich kommerziellen Komponenten aufgebaut. Typische Preise solcher Systeme reichen von ca. 10 bis hin zu 200 T€. Ihr Betrieb erfordert oft allerdings zusätzlich große technologische und experimentelle Erfahrung. Für den Bereich der hochauflösenden Absorptionsspektroskopie sind aufgrund der Schmalbandigkeit vor allem kontinuierliche (cw-) Laser von Interesse.

Herkömmliche MIR-Laser basieren in erster Linie auf Bleisalzdioden [144]. Daneben stehen für bestimmte Wellenlängenbereiche auch andere Systeme wie z. B. Galliumarsenid, Indiumphosphid oder Antimonide zur Verfügung. Einen Überblick über den Stand der Technik bezüglich solcher Halbleiterlaser im MIR liefern Tacke in [145] und Werle et al. in [146]. Allerdings erfordern diese Systeme einen hohen experimentellen Aufwand, vor allem da sie mit wenigen Ausnahmen (z. B. Indiumphosphid für Wellenlängen um 2  $\mu\text{m}$ ) bisher noch kryogener Kühlung bedürfen. Insbesondere Bleisalzdioden sind aufgrund ihres niedrigen Durchstimbereiches (lediglich ca. 100  $\text{cm}^{-1}$ ), hoher Fehlerquoten und Eigenschaftsstreuung durch den Herstellungsprozess sowie wegen ihrer hohen, teilweise irreversiblen Anfälligkeit der Leistungsdaten gegen Temperaturschwankungen für industrielle Anwendungen nur von geringem Interesse.



Die zur Zeit am weitesten verbreitete Alternative zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung im Wellenlängenbereich von 100 nm bis einige  $\mu\text{m}$  sind Farbstoff- oder durchstimmbare Festkörper- beziehungsweise Diodenlaser in Verbindung mit nichtlinearen optischen Technologien zum Erreichen niedrigerer oder höherer Wellenlängen. Dieses Prinzip ist sehr weit fortgeschritten, grundsätzlich akzeptiert und findet weite Anwendungen. Der Schlüssel und gleichzeitig die Grenze für weitere Entwicklungen ist dabei die Bereitstellung beziehungsweise Verfügbarkeit nichtlinearer Materialien.

Festkörperlaser wie zum Beispiel kommerzielle Titan-Saphirlaser, Alexandrit- oder Forsteritlaser und Cr:ZnSe-Laser sind durchstimmbare im Bereich von 700 bis 1000 nm. Durch Differenzfrequenzerzeugung können Wellenlängen im NIR bis MIR erzeugt werden. Einen umfassenden Überblick über Festkörperlaser gibt Kaminskii [147].

Differenzfrequenzerzeugung (DFG) in verschiedensten Materialien, insbesondere aber in AgGaS<sub>2</sub>, hat sich in den letzten Jahren als eine vergleichsweise einfache Möglichkeit zur Erzeugung durchstimmbarer Strahlung im MIR bewährt (z. B. Petrov et al. [148], Balakrishnan et al. [149], Eckhoff et al. [150], Kronfeldt et al. [151]) und wird im folgenden Kapitel näher beschrieben. Der größte Nachteil dieser Methode ist ihre niedrige Effizienz im Bereich von 0.002 bis 0.05 %  $\text{W}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [152], bedingt durch den gegenläufigen Einfluss von Fokussierung und Interaktionslänge der beteiligten Wellen. Abhilfe schafft hier der Einsatz von Wellenleitern in guided-wave-(GW)-DFG-Systemen [153].

Auch die Verwendung optischer parametrischer Oszillatoren (OPOs) und optischer parametrischer Verstärker (OPAs) hat in den letzten 10 Jahren eine Vielfalt neuer Anwendungen erschlossen. So sind gepulste OPO-Lasersysteme auf der Basis von Bariumborat (BBO, z. B. [154]), KTiOPO<sub>4</sub> (KTP, z. B. [155, 156]) sowie z. B. periodisch gepoltem Lithiumniobat (LiNbO<sub>3</sub>, PPLN, z. B. [157, 158]) zur Erzeugung von Wellenlängen bis ca. 4  $\mu\text{m}$  und Picosekunden (ps)-OPAs für Wellenlängen von 1–5  $\mu\text{m}$  bereits kommerziell oder auf dem Weg zur Kommerzialisierung. Kontinuierliche OPO-Lasersysteme auf PPLN-Basis für Wellenlängen von 2.58 – 3.44  $\mu\text{m}$  mit einer Ausgangsleistung von 4 mW beschreiben Lindsay et al. [159]. Eine Leistung von bis zu 87 mW bei Wellenlängen um 3.2 – 3.5  $\mu\text{m}$  erreichen dieselben Autoren in ersten Arbeiten mit periodisch gepoltem RbTiOAsO<sub>4</sub> (PPRTA, [160]). Wellenlängen von 3.0 – 3.8  $\mu\text{m}$  bei einer Ausgangsleistung von 700 mW erreichen van Herpen et al. mit einem Nd:YAG gepumpten PPLN-OPO [161]. Einen kontinuierlichen PPKTP-OPO-Laser präsentieren Wang et al. [162]. Weiter beschreiben Strossner et al. [163] einen kontinuierlichen LiTaO<sub>3</sub>-OPO-Laser für Wellenlängen bis ca. 2

$\mu\text{m}$ . Neben dem inzwischen weit charakterisierten und akzeptierten PPLN sowie dem vielversprechenden PPRTA und PPKTP werden eine Vielzahl weiterer nichtlinearer Materialien untersucht und entwickelt. Die mit OPO-Lasern erreichbaren Wellenlängen sind jedoch derzeit noch begrenzt. So liegt beispielsweise die obere Absorptionskante von  $\text{LiNbO}_3$  abhängig von der Materialqualität bei ca.  $5 \mu\text{m}$  [164], was darüber hinaus gehende Anwendungen verhindert.

Quantenkaskadenlaser (QCLs, Faist et al. [165]) als potentielle Nachfolger nichtlinearer Technologien zur Erzeugung von MIR-Strahlung stehen sowohl gepulst als auch als cw-Quellen mit den NLO-Lasern deutlich überlegenen Ausgangsleistungen zur Verfügung. Allerdings erfordern vor allem cw-QCLs in der Mehrzahl noch kryogenische Kühlung [166]. Es gibt aber auch hier erste Raumtemperatur-cw-Laser im MIR [167]. Bisher ist das erreichbare Wellenlängenspektrum jedoch noch begrenzt, insbesondere für Wellenlängen im unteren MIR  $< 5 \mu\text{m}$ . Außerdem wird die Schmalbandigkeit der DFG- oder OPG-Systeme noch nicht erreicht.

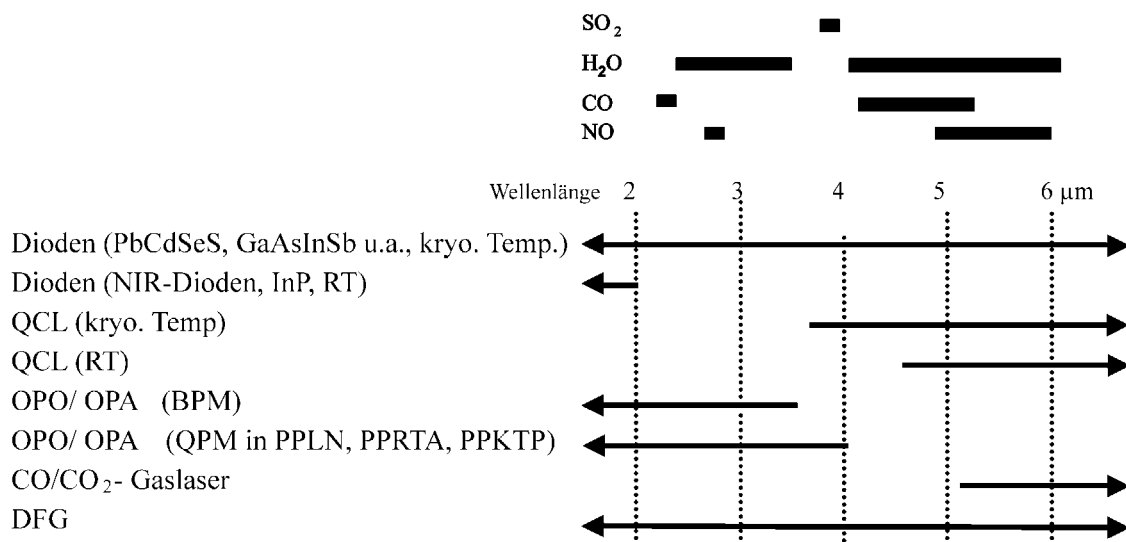
Ebenfalls im Entwicklungsstadium befinden sich im MIR emittierende Dioden (MIR-LEDs) auf Indiumarsenidbasis, die erst kürzlich für die Detektion von Methan (um  $3.6 \mu\text{m}$ , [168]),  $\text{H}_2\text{S}$  (um  $3.8 \mu\text{m}$ , [169]) sowie CO und  $\text{CO}_2$  (um  $4.2$  und  $4.6 \mu\text{m}$ , [170, 171]) vorgestellt wurden. Trotz einer verhältnismäßig niedrigen Quanteneffizienz (bedingt v. a. durch Auger-Rekombination) erreichen diese Dioden bei Raumtemperatur bereits optische Pulsleistungen von mehreren mW. Bezüglich der Schmalbandigkeit sind sie mit einer Halbwertsbreite des Emissionspeaks von ca.  $1 \mu\text{m}$  aber den beschriebenen Lasersystemen deutlich unterlegen. Inwieweit sie sich also tatsächlich zur hochaufgelösten Spektroskopie im MIR eignen würden, ist erst noch zu klären.

Durchstimbare Gaslaser (z. B.  $\text{CO}_2$ -, CO-Seitenbandlaser, teilweise mit Mikrowellenfrequenzmischung [172]) mit Linienbreiten um 100MHz sowie Ausgangsleistungen im Bereich einiger W um  $10 \mu\text{m}$  sowie zwischen  $5$  und  $8 \mu\text{m}$  Wellenlänge [173] haben einerseits den Nachteil, dass nur eine begrenzte Anzahl von Laserübergängen zur Verfügung steht, was den Durchstimm- und Anwendungsbereich stark einschränkt. Andererseits eröffnet die Anwendung von Isotopen- oder Hochdrucklasern [174] zwar neue Wellenlängenbereiche, durch die Druckverbreiterung sinkt in diesem Fall aber die spektrale Auflösung. Sowohl bezüglich der Kosten als auch der Handhabbarkeit und Modularität sind Gaslaser den anderen beschriebenen Systemen unterlegen.

Gepulste Freie-Elektronen-Laser (FEL, [175]) sind für Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Wellenlängenauflösung nicht geeignet. Zudem erfordern sie wie auch Farbzentrenlaser oder Gaslaser einen enormen technologischen und Kosten-Aufwand und werden deshalb hier nicht weiter betrachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf ein Differenzfrequenzsystem, bestehend aus zwei herkömmlichen single-mode cw-Diodenlasern und einem AgGaS<sub>2</sub>-Kristall als nichtlineares Medium zurückgegriffen.

Die erreichbaren Wellenlängenbereiche derzeit verfügbarer Laserquellen und die Lage fundamentaler Absorptionslinien wichtiger Abgasspezies sind in Abb. 4.5 nochmals zusammengefasst.



**Abbild 4.5:** Einige verfügbare Quellen zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung im MIR und erreichbarer Spektralbereich. Derzeit verfügbare MIR-Laserdioden erfordern in der Mehrzahl noch kryogenische Kühlung, was die Anwendung nichtlinearer Optiken in den Vordergrund rücken lässt.

## 4.4 Detektormaterialien

Einen umfassenden Überblick über den Stand der Technik sowie zukünftige Trends auf dem Gebiet der Infrarotdetektoren liefert Rogalski in [176]. Im wesentlichen lassen sich die zur Verfügung stehenden Detektoren in zwei Gruppen einteilen: Photodetektoren und Thermodetektoren, wobei die zweite Gruppe (Bolometer, Thermoelemente, pyroelektrische Detektoren, Golay-Detektoren) im Rahmen dieser Arbeit von untergeordnetem Interesse ist.

Die Vergleichsbasis aller Detektoren ist ihre Detektivität  $D^*$  [ $\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ ], definiert als

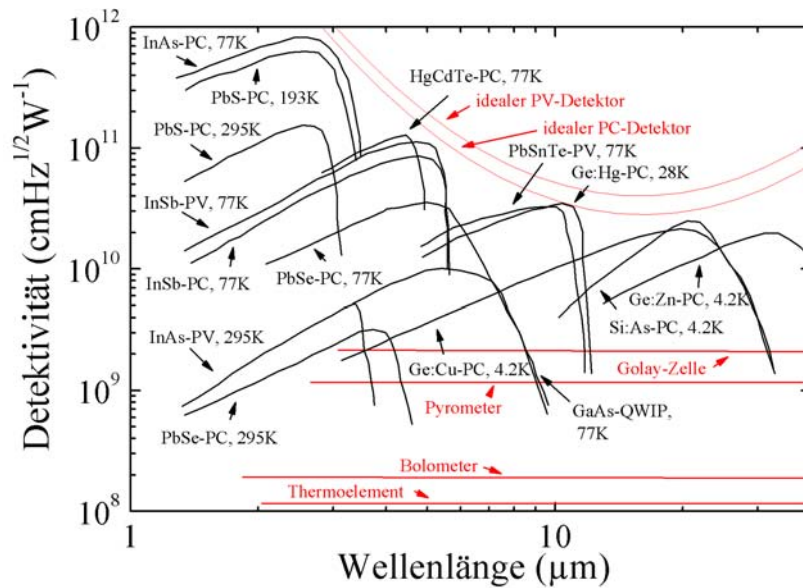
$$D^* = \frac{\sqrt{F \cdot \Delta f}}{\Phi} \cdot (S/N), \quad (4.32)$$

wobei  $S/N$  das Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors ist,  $F$  die Detektorfläche,  $\Delta f$  die elektrische Bandbreite und  $\Phi$  die einfallende spektrale Strahlungsleistung.

Photo- beziehungsweise Halbleiterdetektoren sind weiter zu klassifizieren in photokonduktive Detektoren (Leitfähigkeitserhöhung durch photoinduzierte freie Ladungsträger, z. B. InSb, HgCdTe, PbS, PbSe, InGaAs) sowie photovoltaische Detektoren (Induktion von Photospannungen an pn-Übergängen, z. B. InGaAs, InSb, HgCdTe, oder Schottky-Barrieren, z. B. Si:Pt, Si:As, Si:Ga). Je nach dem, ob der Übergang über die fundamentale Bandlücke oder von Zwischenzuständen in das Valenz- oder Leitungsband stattfindet, wird außerdem in intrinsische und extrinsische Detektoren unterschieden. QWIDs (quantum well infrared photodetectors, z. B. GaAs, AlGaAs) sind zu den photokonduktiven Detektoren zu zählen. Abb. 4.6 fasst die Anwendungsbereiche verfügbarer Detektoren zusammen.

Im Vergleich zu thermischen Detektoren besitzen Photodetektoren ein sehr hohes  $S/N$  und sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, allerdings bei der großen Mehrzahl der Materialien aufgrund hoher zufälliger Bildungs- und Rekombinationsraten bei Raumtemperatur verbunden mit der Forderung nach Kühlung auf Temperaturen um 77 K (flüssiger Stickstoff) oder 4 K (flüssiges Helium), was sie in der Regel teuer und unhandlich macht. Die Kühlung erfolgt entweder direkt durch flüssigen Stickstoff. Insbesondere in industrieller Umgebung ist jedoch ein Joule-Thomson-Kühler [177] oder ein Stirling-Prozess mit flüssigem Helium [178] aufgrund der besseren Handhabbarkeit empfehlenswerter. Eine Ausnahme bilden z. B. HgCdTe-Detektoren für den Wellenlängenbereich von 3 bis 5  $\mu\text{m}$ , wo eine elektrische Kühlung auf 200 K ausreichend ist.

Thermische Detektoren arbeiten in der Mehrzahl bei Raumtemperatur, sind vergleichsweise preisgünstig und robust. Zudem ist ihre Detektivität im Gegensatz zu Photodetektoren weitestgehend wellenlängenunabhängig. Ihre Detektivität ist jedoch niedriger als die der Photodetektoren, ebenso ihre Reaktionsgeschwindigkeit. Wegen dieser Nachteile wurde ihre Entwicklung in den letzten Jahrzehnten gegenüber Photodetektoren vernachlässigt, allerdings vermutlich zu unrecht, wie neue Ansätze lateral auflösender Detektoren und Detektorarrays zum Beispiel für Infrarotkameras zeigen [179].



**Abbild 4.6:** Detektivität einiger kommerziell erhältlicher Detektorsysteme für das MIR in Abhängigkeit von der Eingangswellenlänge [179] (rot: theoretische Werte [180], PV...photovoltaisch, PC...photokonduktiv).

## 4.5 Passive Infrarotmaterialien

Grundsätzlich lassen sich die einzelnen zur Absorption im IR führenden Effekte (elektronische Absorption, Einzel- und Multiphononabsorption, dielektrische Absorption und intrinsische Absorption) für jedes Material bei Kenntnis seiner Gittereigenschaften sowie der Defektkonzentration sehr gut vorhersagen, was in den letzten Jahrzehnten ein sehr gezieltes Materialdesign ermöglicht hat. Für passive, insbesondere refraktive Bauteile wie Fenster, Linsen oder Fasern zur Strahlführung im mittleren Infrarot steht damit eine Vielzahl von Materialien zur Verfügung (Tab. 4.2). Bezogen auf die Absorptionsspektroskopie in industriellen Glasschmelzöfen ist hinsichtlich der verfügbaren Werkstoffe aber grundsätzlich in zwei Bereiche zu unterteilen: einerseits Anwendungen außerhalb des eigentlichen Ofenraumes, wo der Einsatz von  $\text{CaF}_2$  für Fenster und Linsen sowie ummantelter Halogenid- oder Chalkogenidfaser [181] bis in den Bereich einiger 100 °C unkritisch ist, zumal die in Ofennähe zu erwartende Luftfeuchtigkeit sehr niedrig ist. Problematisch ist andererseits jedoch die Anforderungskombination Hochtemperaturbeständigkeit in oxidierender Atmosphäre und hohe optische Transmission im mittleren infraroten Spektralbereich, wie sie innerhalb des Ofens gestellt wird. Derzeit stehen kommerziell keine Infrarotmaterialien zur Verfügung, die sowohl eine hohe Transmission um 5  $\mu\text{m}$  Wellenlänge als auch eine

Temperaturbeständigkeit bis  $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  in oxidierender Umgebung aufweisen. Klassische Infrarotleiter wie Fluorid- und Halogenidgläser sowie ein- oder polykristalline Nichtoxide weisen in der Mehrzahl der Fälle vergleichsweise niedrige Schmelztemperaturen (um  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und eine geringe chemische Beständigkeit auf, vor allem gegen Wasser und oxidierende Bedingungen schon bei niedrigen Temperaturen, oder sind, wie zum Beispiel reine Cadmium- und Silberhalogenide, sehr leicht verformbar, was sie für eine Vielzahl von Anwendungen ungeeignet macht. Erdalkalifluoride mit einem typischerweise weiten Transmissionsbereich scheiden in erster Linie aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften aus, während die Anwendbarkeit von Saphir als das einzige hochschmelzende oxidische Material, das sowohl massiv als auch als einkristalline Faser mit Biegeradien um  $50\text{ mm}$  ( $\varnothing 300\text{ }\mu\text{m}$ ) verfügbar ist, zwar bis ca.  $2000^{\circ}\text{C}$  reicht, aber durch die Absorptionskante um  $4\text{ }\mu\text{m}$  begrenzt wird [182]. Über eine weitere Steigerung der Materialreinheit ist prinzipiell eine Erhöhung der IR-Transmission möglich, allerdings befindet sich das derzeit führende Produktionsverfahren zur Herstellung von einkristallinen Fasern bis zu einer Länge von  $2\text{ m}$  diesbezüglich bereits auf einem sehr hohen Niveau [183].

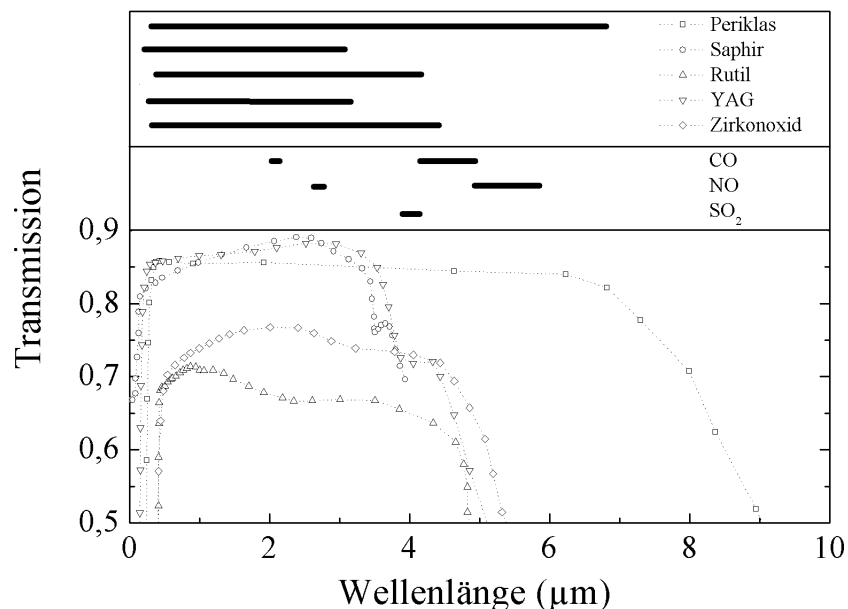
Kritisch ist zudem für Hochtemperaturanwendungen die Tatsache, dass sich die IR-Absorptionskante mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt, worüber im Falle der Oxide bisher erst für eine geringe Anzahl von Materialien im NIR Daten bereitgestellt wurden [184]. Insbesondere Halbleiter (Ge, Si, GaAs u. a.) sind deshalb für Anwendungen oberhalb von  $100$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ungeeignet. Inwieweit einkristalliner Periklas ( $\text{MgO}$ ) zur Strahlführung innerhalb eines Ofens geeignet wäre, ist noch zu klären. Verfügbare Raumtemperatur-Transmissionsspektren (Abb. 4.8, [185]) zeigen eine Absorptionskante um  $6\text{ }\mu\text{m}$  bei einem Schmelzpunkt von  $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Offen ist die Frage, welchen Einfluss oberflächliche Verdampfung und die damit verbundene Trübung auf die Anwendbarkeit haben. Periklas-Einkristalle stehen in verschiedenen Formen und Größen bis  $6\times 6\times 4\text{ cm}^3$  beziehungsweise als Stäbe bis zu einer Länge von ca.  $10\text{ cm}$  ( $\varnothing 1\text{ cm}$ ) zur Verfügung [186]. Ein Verfahren zur Herstellung von Fasern existiert derzeit nicht.

Neue Möglichkeiten könnten hochtemperaturbeständige Hohlfasern eröffnen, die sowohl den spektralen Einsatzbereich der Materialien erweitern als auch die Anforderungen an die oberflächliche Korrosionsbeständigkeit vermindern würden [187]. Die physikalische Grenze bildet hier das Verhältnis aus Brechzahl des Faserinneren (in der Regel Luft,  $n = 1$ ) und des eigentlichen Fasermaterials. Totalreflexion und damit Lichtleitung findet nur statt, wenn die Mantelbrechzahl kleiner ist als die des Kerns, also kleiner als  $1$  (gedämpfte Totalreflexion, ATR), oder wenn die Innenseite der Faser mit einem Reflektor (in der Regel metallisch)

beschichtet ist. Da verfügbare Beschichtungslösungen für Hochtemperaturanwendungen ungeeignet sind, bleiben nur ATR-Materialien. Das derzeit einzige kommerziell erhältliche hochtemperaturbeständige ATR-Hohlfasermaterial ist wiederum Saphir mit einer Brechzahl von 0,67 um  $10.6\ \mu\text{m}$  [188].

Das Potenzial photonischer Fasern als MIR-Wellenleiter bei hohen Umgebungstemperaturen kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden. Einen prinzipiellen Überblick liefert Zheltikov in [189].

Reflektive IR-Optiken sind aufgrund hoher Umgebungstemperaturen, aggressiver Atmosphäre und Kondensationserscheinungen innerhalb des Ofens nicht einsetzbar. Außerhalb des Ofenraumes können herkömmliche Spiegel verwendet werden – Kronglas in kalten Bereichen, wo das Thermoschockverhalten unkritisch ist, Borosilicatglas mit niedriger thermischer Dehnung, Kieselglas sowie Glaskeramiken in kritischen Bereichen. Metallische Schichten (Aluminium  $T_s = 660\ ^\circ\text{C}$ , Silber,  $T_s = 961\ ^\circ\text{C}$  und Gold,  $T_s = 1063\ ^\circ\text{C}$ ) stehen mit einer Reflektivität von 95 % im Wellenlängenbereich von  $3 - 15\ \mu\text{m}$  zur Verfügung, wobei Gold zwar die besten optischen Eigenschaften (99 % Reflektivität von  $0.8$  bis  $50\ \mu\text{m}$ ) aufweist, allerdings aufgrund seiner hohen Duktilität nicht von Staub gereinigt werden kann und deshalb prinzipiell nur in sauberen Atmosphären einzusetzen ist.



**Abbild 4.8:** Transmissionsbereiche einiger hochschmelzender Oxide und Lage der fundamentalen Absorptionslinien von CO, NO und SO<sub>2</sub> im MIR. Bisher ist lediglich Saphir kommerziell sowohl als Faser als auch in massiven Geometrien verfügbar.

**Tabelle 4.2 :** Übersicht verfügbarer Infrarotmaterialien und potentieller hochtemperaturbeständiger Oxide als passive Infrarotleiter [185, 186, 190].

	Anwendungstemperatur [°C] ( $T_g$ , $T_s$ )	Transmissionsbereich [ $\mu\text{m}$ ]
<b>Gläser</b>		
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub> -NaF (ZBLAN)	270	0.25 – 4.0
AlF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> (ZBCAY)	400	0.25 – 5.0
AsGeSeTe (Chalkogenide)	250	4.0 – 11
CdCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> -KCl	300	0.25 – 15
GeO <sub>2</sub> – PbO	680	0.25 – 5.0
SiO <sub>2</sub>	1170	0.24 - 2.0
<b>ein- und polykristalline Nichtoxide</b>		
TlBr - TlI	414	0.5 – 40
AgBr	432	0.45 – 35
AgBrCl	412	3.0 – 16
AgCl	457	0.4 – 30
CdTe	200 <sup>1)</sup>	0.3 – 27
CsBr, CsI <sub>2</sub>	160	0.3 – 80
GaAs	200 <sup>1)</sup>	8 – 14
Ge	100 <sup>1)</sup>	1.8 – 23
KBr	734	0.23 – 25
KCl	771	0.21 – 30
NaCl	801	0.21 – 26
Si	100 <sup>1)</sup>	1.2 – 15
BaF <sub>2</sub>	1368	0.15 - 15
CaF <sub>2</sub>	1418	0.13 - 12
LiF	848	0.12 – 9.0
MgF <sub>2</sub>	1248	0.11- 7.5
SrF <sub>2</sub>	1477	0.13 - 12
C (Diamant)	3800	-
ZnS <sup>2)</sup>	1700	1 – 14
ZnSe <sup>2)</sup>	1100	0.5 – 22
<b>hochschmelzende oxidische Einkristalle</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2054	0.2 – 5.0
BaO	1913	n.v.
BeO	2507	n.v.
CaCO <sub>3</sub>	894	0.25 - 2.3
CaO	2900	n.v.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2450	n.v.
(Mg, Fe, Nd):LiNbO <sub>3</sub>	1255	0.4 – 4.5
MgO	2830	0.3 – 6.0
SiO <sub>2</sub> – Hohlfaser	150	0.9 – 25
SiO <sub>2</sub> – Quarz	1467	0.4 – 3.0
SrO <sub>2</sub>	2530	n.v.
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1880	n.v.
TiO <sub>2</sub>	1800	0.2 – 5.0
YAlO <sub>3</sub> (YAP)	1870	0.24 – 5.0
Y <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (YAG)	1940	0.25 – 5.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2439	n.v.
ZnO	1800 °C	n.v.
ZrO <sub>2</sub>	2677 °C	0.2 – 5.0

<sup>1)</sup> intrinsische Absorption in Halbleitern

<sup>2)</sup> Antireflexschichten nötig



# 5 DIFFERENZFREQUENZ- ERZEUGUNG

Aus dem vorangegangenen Kapitel wurde deutlich, dass zwar eine Reihe von MIR-Laserquellen verfügbar sind, einige jedoch Nachteile aufweisen, die sie für den Einsatz zur hochauflösenden Spektroskopie in industrieller Umgebung ungeeignet machen. Bleisalzdiolenlaser als die am weitesten verbreiteten MIR-Quellen werden derzeit zwar in weiten Gebieten eingesetzt, bedürfen aber kryogener Kühlung und sind hochsensibel gegenüber Veränderungen der experimentellen Rahmenbedingungen. Alternative MIR-Diodenlaser befinden sich erst im Entwicklungsstadium, werden aber möglicherweise in den nächsten Jahren Einzug halten. Farbzentrenlaser oder Gaslaser kommen aufgrund ihrer Größe und hoher Kosten nicht in Frage. Quantenkaskadenlaser besitzen ein sehr hohes Potenzial, stehen aber in den gewünschten Spektralbereichen noch nicht als Raumtemperatur-cw-Laser mit genügend hoher Schmalbandigkeit zur Verfügung. Somit bilden derzeit nichtlineare Optiken, vor allem die Differenzfrequenzerzeugung und parametrische Oszillatoren in Verbindung mit konventionellen Laserquellen die Alternative.

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf die Differenzfrequenzerzeugung als die praktisch einfachere zu realisierende und deshalb in industrieller Umgebung vermeintlich robustere Lösung. Im folgenden Kapitel werden nun die physikalischen Grundlagen dieses nichtlinearen Prozesses zusammengefasst und anschließend die experimentelle Realisierung in einem kompakten MIR-Spektrometer beschrieben.

## 5.1 Grundlagen der Differenzfrequenzerzeugung

Seit der ersten Veröffentlichung über die Erzeugung von cw-Laserstrahlung im MIR durch DFG in  $\text{LiNbO}_3$  in den 70er Jahren [191] haben große Fortschritte im Bereich sowohl der nichtlinearen Materialien als auch der Pumplaser das Potenzial von DFG-Systemen deutlich erhöht. Wichtige Meilensteine sind dabei der Einsatz von Titan-Saphirlasern und Farbstofflasern als Eingangsquellen sowie die Verwendung von  $\text{AgGaS}_2$  als nichtlineares Medium seit den 90er Jahren, verbunden mit einer immer weiter gehenden Erhöhung des

Durchstimmbereiches [192]. Während Farbstofflaser mittlerweile aufgrund ihrer umständlichen Handhabbarkeit immer weniger verwendet werden, hat sich die Differenzfrequenzerzeugung zu einem weit verbreiteten Werkzeug zur Erzeugung von kohärentem Licht in Wellenlängenbereichen zwischen 3 und 30  $\mu\text{m}$ , in denen derzeit keine Laserquellen zur Verfügung stehen oder in denen aus anderen Gründen alternative Möglichkeiten gesucht werden entwickelt [193]. DFG-basierte Lasersysteme eignen sich aufgrund ihrer schmalen Linienbreite besonders für die hochauflösende Absorptionsspektroskopie im MIR und werden dementsprechend fast ausschließlich auf diesem Gebiet eingesetzt.

Auf die physikalischen Grundlagen der Differenzfrequenzerzeugung, wie sie ausführlich in [194], weiter in [195] sowie quantitativ von Zondy in [196] beschrieben werden, soll hier nur kurz und qualitativ eingegangen werden.

Die klassische Optik geht von einem linearen Zusammenhang

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}(t) \quad (5.1)$$

zwischen dem Vektor der zeitabhängigen dielektrischen Polarisation  $\vec{P}(t)$  und dem elektrischen Feldstärkevektor  $\vec{E}(t)$  mit den Proportionalitätsfaktoren  $\epsilon_0$  (Dielektrizitätskonstante) und der Suszeptibilität erster Ordnung  $\chi^{(1)}$  aus. Dies bedeutet, dass sich verschiedene elektromagnetische Wellen innerhalb eines Mediums nach dem Superpositionsprinzip überlagern.

Bei genügend hohen Feldstärken wird jedoch eine Abweichung von diesem Verhalten beobachtet, deren Ursache in durch die einfallende elektromagnetische Welle induzierten Dipolmomenten zu suchen ist. Makroskopisch wird dies sichtbar, wenn die Brechzahl nicht mehr nur wellenlängendispersiv ist, sondern auch von der Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängt. Die Polarisation ist dann die Summe aus einem linearen Anteil  $\vec{P}(t)_L$  und einem nichtlinearen Anteil  $\vec{P}(t)_{NL}$

$$\vec{P}(t) = \vec{P}(t)_L + \vec{P}(t)_{NL} \quad (5.2)$$

und lässt sich als eine Reihenentwicklung

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3(t) + \dots \quad (5.3)$$

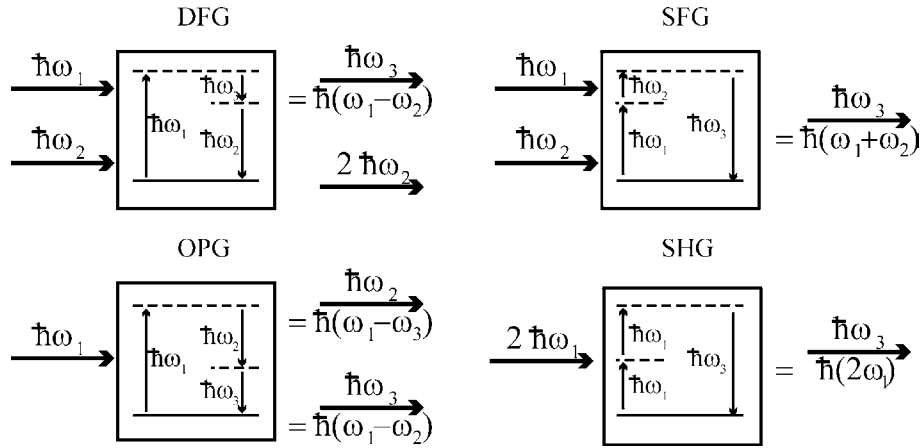
betrachten. Die Suszeptibilitäten  $\chi^{(n)}$  stellen Tensoren der  $(n+1)$ -ten Ordnung dar, die die Vektorkomponenten des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  mit der Polarisation  $\vec{P}$  verbinden [194]. Ihre

Beträge sind dabei kleiner, je höher ihre Ordnung ist. In Festkörpern sind die Größenordnungen  $|\chi^{(1)}| \sim 1$ ,  $|\chi^{(2)}| \sim 10^{-10} \text{ cm/V}$  und  $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{V}^2$ . Zur qualitativen Betrachtung werden die Tensoren im Folgenden vereinfachend skalar behandelt.

Der Ordnung der auftretenden Nichtlinearität entsprechend, werden nichtlineare Prozesse zweiter, dritter oder höherer Ordnung unterschieden. Allgemein werden die Prozesse zweiter Ordnung weiter als „Zwei–“ oder „Drei–Photonen–Prozesse“ bezeichnet, je nach dem, wie viele verschiedene Wellen beziehungsweise Quanten beteiligt sind. Prozesse dritter Ordnung wie die Selbstfokussierung, Selbstmodulation oder „Vier–Photonen–Prozesse“ sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

$\chi^{(2)}$ –Prozesse treten bei Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen genügend hoher Intensität aus Symmetriegründen nur in Materialien ohne Inversionszentrum auf. Die Ursache dafür ist, dass sich bei einer Richtungsumkehr des elektrischen Feldes gleichzeitig die Richtung der Polarisation umkehrt. In der Summe heben sich dann alle Terme gerader Ordnung in Gl. 5.3 auf. In Materialien mit Inversionszentrum ist also  $\chi^{(2)}=0$ .

Wird durch die Interaktion zweier Wellen der Frequenz  $\omega_1$  und  $\omega_2$  (Pump– und Signalwelle) in einem nichtlinearen Medium eine dritte Frequenz  $\omega_3$  (Idlerwelle mit der Konvention  $\lambda_{\text{Pump}} < \lambda_{\text{Signal}} < \lambda_{\text{Idler}}$ ) erzeugt, die der Summe der Eingangswellenlängen entspricht ( $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ), handelt es sich um Summenfrequenzerzeugung (SFG). Analog entsteht bei der DFG die Differenzfrequenz ( $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ ). Weiter kann aus einer Eingangswelle die zweite Harmonische erzeugt werden (SHG,  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ;  $\omega_1 = \omega_2$ ). Bei einem OPG–Prozeß wiederum wird eine Pumpwelle in zwei neue aufgespalten ( $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ ). Wird die Pumpwelle in diesem Fall zusätzlich mit einer der neu entstehenden verstärkt, indem diese ebenfalls eingestrahlt wird, so handelt es sich um einen OPA. Ein OPG–Prozeß benötigt vergleichsweise hohe Pumpleistungen. In einem OPO wird deshalb ein Resonator, dessen Länge im Falle gepulster OPOs genau auf die Pulslänge abgepasst werden muss, verwendet (simultan gepumpter OPO). Abb. 5.1 fasst diese Prozesse zusammen.



**Abbild 5.1:**  $\chi^{(2)}$  –Prozesse zur Erzeugung von Summen– und Differenzfrequenzen in einem nichtlinearen Medium.

### Phasenanpassung

In wellenlängendispersiven Medien bewegen sich Signal–, Pump– und Idlerwelle aufgrund unterschiedlicher Brechzahlen  $n(\omega)$  mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten  $v(\omega) = c/n(\omega)$ , was über die Länge des NLO–Materials zu einer Phasenverschiebung zwischen den Wellen führt. Andererseits ist es für die Effizienz des  $\chi^{(2)}$  –Prozesses jedoch essentiell, dass die beteiligten Wellen konstruktiv interferieren, das heißt, Phasenanpassung muss gegeben sein. Bezogen auf die Kombination zweier Photonen bedeutet das, dass der Impulserhaltungssatz erfüllt sein muss, um der Bedingung gleicher Geschwindigkeiten zu genügen. Für die ein– und ausfallenden Wellenvektoren  $k_{\text{einfallend/ausfallend}}$  gilt in diesem Fall also

$$\sum_i k_{i, \text{einfallend}} = \sum_j k_{j, \text{ausfallend}} \quad (5.4)$$

Bezogen auf den Fall der Differenzfrequenzerzeugung folgt aus der Impulserhaltung

$$k_{\text{Idler}} = k_{\text{Pump}} - k_{\text{Signal}}. \quad (5.5)$$

Mit

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot n \quad (5.6)$$

gilt für die beteiligten Wellen (Wellenlängen  $\lambda$ ) die Forderung

$$\frac{n(\lambda_{\text{Idler}})}{\lambda_{\text{Idler}}} = \frac{n(\lambda_{\text{Pump}})}{\lambda_{\text{Pump}}} - \frac{n(\lambda_{\text{Signal}})}{\lambda_{\text{Signal}}} \quad (5.7)$$

Das bedeutet, dass die Differenzfrequenzerzeugung nur bei bestimmten Kombinationen von Brechzahl und Länge der Signal-, Pump- und Idlerwelle effektiv durchgeführt werden kann.

Die beiden zur Erfüllung dieser Bedingung bisher am häufigsten eingesetzten Effekte sind

- 1) **Natürliche Doppelbrechung (BPM)**, z. B. in  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{GaSe}$  u. a.  
In einachsigen Kristallen heißt eine Welle, die senkrecht zu der von Ausbreitungsrichtung und optischer Achse aufgespannten Ebene polarisiert, ordentlich, während eine außerordentliche Welle in dieser Ebene linear polarisiert ist. Der Brechungsindex der ordentlichen Welle hängt nur von der Wellenlänge und der Temperatur des nichtlinearen Mediums ab, der der außerordentlichen Welle zusätzlich vom Einstrahlwinkel. Die zur Phasenanpassung zur Verfügung stehenden Parameter sind der Ein- oder Ausfallwinkel einer außerordentlichen Welle sowie die Kristalltemperatur (kritische Phasenanpassung). Unkritische Phasenanpassung liegt vor, wenn nur die Temperatur als Parameter verwendet wird.  
Im Falle der Typ I –Phasenanpassung sind Signal- und Idlerwelle gleich polarisiert, bei unterschiedlicher Polarisation handelt es sich um Typ II –Phasenanpassung.
- 2) **Quasiphasenanpassung (QPM)**, z. B.  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{RbTiOAsO}_4$  u. a.  
Im Falle der Quasiphasenanpassung wird durch eine periodische Strukturierung des betreffenden nichtlinearen Materials die Polarisation entlang der Ausbreitungsrichtung der Wellen moduliert [197]. Anders als im Fall der natürlichen Doppelbrechung kann durch den Parameter Modulationslänge für jede beliebige Wellenlänge Phasenanpassung erreicht werden. Dies gilt auch für isotrope Materialien mit hohen nichtlinearen Suszeptibilitäten.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Phasenanpassung durch unkritische  $90^\circ$  Typ I BPM in  $\text{AgGaS}_2$ .

Die Intensität  $I_{\text{Idler}}$  der erzeugten Differenzfrequenzstrahlung ist [193]

$$I_{\text{Idler}} = I_{\text{Pump}} I_{\text{Signal}} \psi \cdot L \cdot \text{sinc}^2(|\Delta k| \cdot L/2) \quad (5.8)$$

mit der Interaktionslänge  $L$  (entspr. Kristalllänge), der Phasenverschiebung  $\Delta k$  und dem Konversionsfaktor  $\psi$ . Die entscheidenden Parameter sind hier wie bereits erläutert die Phasenverschiebung  $\Delta k$  sowie die Interaktionslänge  $L$ . Während die Kristallgröße hinsichtlich möglichst hoher Idlerintensität und –profilbreite optimiert werden muss, ergibt sich die Phasenverschiebung nach Gl. 5.6 aus

$$\Delta k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \Delta n \quad (5.9)$$

und

$$\Delta k = \Delta k_{\text{Pump}} - \Delta k_{\text{Signal}} - \Delta k_{\text{Idler}} \quad (5.10)$$

mit den Phasenverschiebungen  $\Delta k_{\text{Pump, Signal, Idler}}$  der Pump-, Signal- und Idlerwelle.

Die Brechzahlverschiebung  $\Delta n$  ist damit bedingt durch Fehler im Einstrahlwinkel  $\Delta \Theta$ , in der Kristalltemperatur  $\Delta T$  sowie in den Eingangswellenlängen  $\Delta \lambda$

$$\Delta n = n(\Theta, T, \lambda) - n(\Theta + \Delta \Theta, T + \Delta T, \lambda + \Delta \lambda). \quad (5.11)$$

Im Fall der Typ I –Phasenanpassung sind Signal- und Idlerwelle ordentlich polarisiert und bewegen sich somit richtungsunabhängig.

Damit ergibt sich für  $\Delta k$  bei Berücksichtigung der möglichen Verstimmungen von Idler-, Signal- und Pumpwellenlänge  $\lambda_{\text{p, I, S}} + \Delta \lambda_{\text{p, I, S}}$ , Temperatur  $T + \Delta T$  und Winkel  $\Theta + \Delta \Theta$

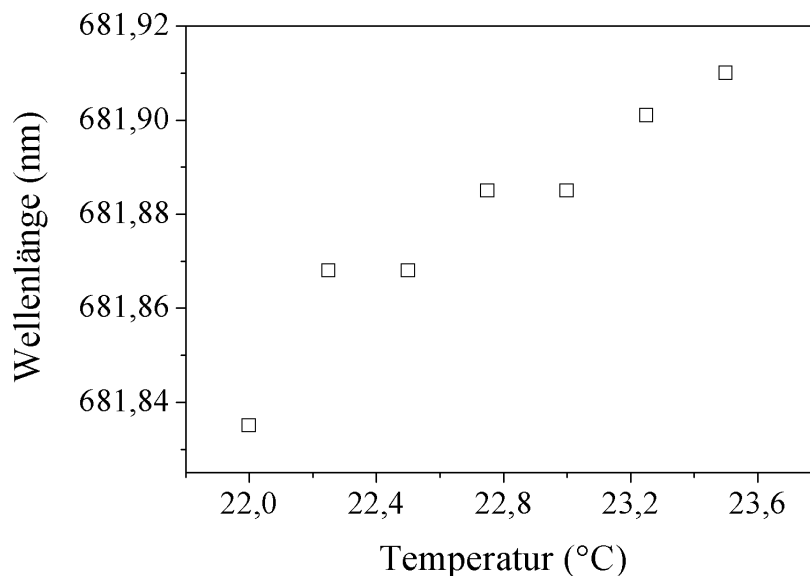
$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{2\pi} = & \frac{n_{\text{p}}(\Theta, T_0, \lambda_{\text{p}})}{\lambda_{\text{p}}} - \frac{n_{\text{p}}(\Theta + \Delta \Theta, T_0, \lambda_{\text{p}} + \Delta \lambda_{\text{p}})}{\lambda_{\text{p}} + \Delta \lambda_{\text{p}}} - \frac{n_{\text{S/I}}(T_0, \lambda_{\text{S}})}{\lambda_{\text{S}}} + \frac{n_{\text{S/I}}(T_0, \lambda_{\text{S}} + \Delta \lambda_{\text{S}})}{\lambda_{\text{S}} + \Delta \lambda_{\text{S}}} \\ & - \frac{n_{\text{S/I}}(T_0, \lambda_{\text{I}})}{\lambda_{\text{I}}} + \frac{n_{\text{S/I}}(T_0, \lambda_{\text{I}} + \Delta \lambda_{\text{I}})}{\lambda_{\text{I}} + \Delta \lambda_{\text{I}}} + \left( \frac{dn_{\text{p}}(\lambda_{\text{p}})}{\lambda_{\text{p}} dT} - \frac{dn_{\text{I/S}}(\lambda_{\text{S}})}{\lambda_{\text{S}} dT} - \frac{dn_{\text{I/S}}(\lambda_{\text{I}})}{\lambda_{\text{I}} dT} \right) \cdot (T - T_0) \\ & - \left( \frac{dn_{\text{p}}(\lambda_{\text{p}} + \Delta \lambda_{\text{p}})}{(\lambda_{\text{p}} + \Delta \lambda_{\text{p}}) dT} - \frac{dn_{\text{I/S}}(\lambda_{\text{S}} + \Delta \lambda_{\text{S}})}{(\lambda_{\text{S}} + \Delta \lambda_{\text{S}}) dT} - \frac{dn_{\text{I/S}}(\lambda_{\text{I}} + \Delta \lambda_{\text{I}})}{(\lambda_{\text{I}} + \Delta \lambda_{\text{I}}) dT} \right) \cdot (T - T_0 + \Delta T) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Bei genügend hoher Temperaturstabilität und einem konstanten Einstrahlwinkel ist experimentell vor allem die Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge von Bedeutung, da diese zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums variiert wird, was ein Herauslaufen aus der optimalen Phasenanpassung mit sich bringt, so dass der Wellenlängenbereich, in dem die DFG–Wellenlänge ohne Anpassung der Kristalltemperatur und/oder des Einstrahlwinkels durchgestimmt werden kann, begrenzt ist (vgl. Kap. 5.2).

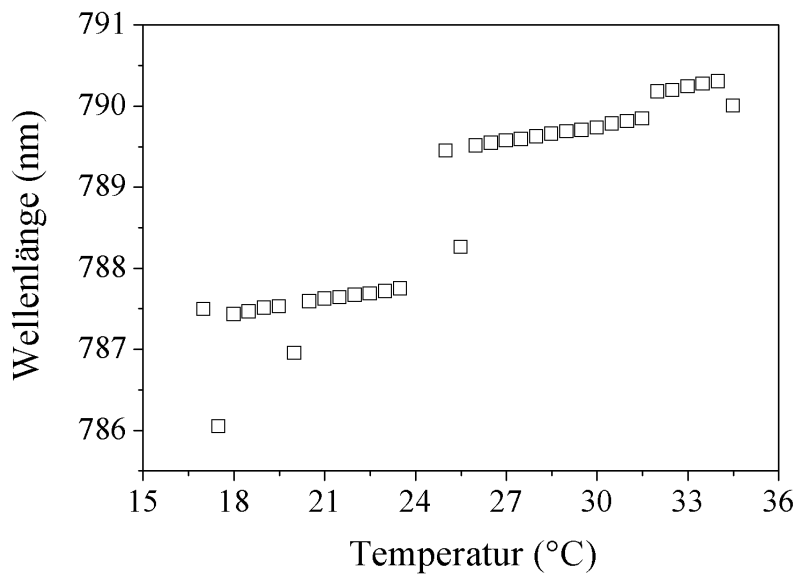
Quantitative Sellmeiergleichungen zur Bestimmung der Abhängigkeit der DFG–Intensität vom Einstrahlwinkel, der Kristalltemperatur und der Pumpwellenlänge in  $\text{AgGaS}_2$  nach Gl. 5.12 wurden von Willer et al. erarbeitet [198, 199].

## 5.2 Experimentelle Realisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete MIR-Laserquelle ist prinzipiell in [141, 198, 200] sowie insbesondere die Verwendung von  $\text{AgGaS}_2$  als nichtlineares Medium in [199] beschrieben. Unterschiede finden sich vor allem in den verwendeten Laserdioden sowie bedingt durch die unterschiedlichen Anwendungen in der experimentellen Peripherie. Zur Erzeugung der MIR-Strahlung werden zwei kontinuierliche (cw) single-mode-Diodenlaser als Signal- (Sharp LT024MDO) und Pumplaser (Toshiba TOLD 9150) verwendet. Diese sind durch Änderung der Temperatur und des Injektionsstromes von 787 bis 791 nm beziehungsweise 680 bis 682 nm durchstimmbare. Ihre Ausgangsleistungen betragen 20 mW (Signallaser) beziehungsweise 30 mW (Pumplaser). Die thermische Stabilisierung der Laser erfolgt mit Hilfe von kühlenden/heizenden Peltierelementen bei Temperaturen zwischen 10 und 40 °C, wobei die Diode in eine Halterung und diese in einen Kupferblock eingepasst wurde. Als Wärmesenke dient eine Wasserkühlung. Die Genauigkeit des Regelungsalgorithmus gibt [198] mit 0.01 K an. Die Abb. 5.2–3 zeigen die Emissionscharakteristika der verwendeten NIR-Diodenlaser in Abhängigkeit der Temperatur.



**Abbild 5.2:** Emissionscharakteristik des Pumplasers (Toshiba TOLD9150, Injektionsstrom  $I = 70 \text{ mA}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur.



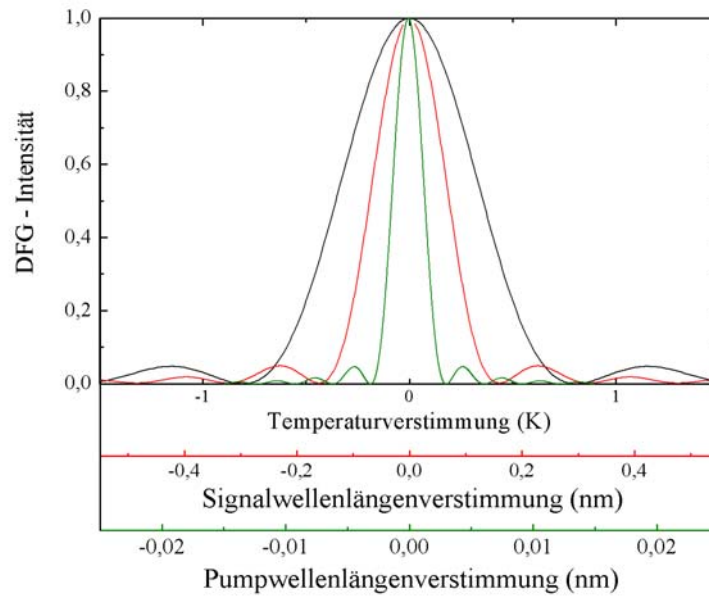
**Abbild 5.3:** Emissionscharakteristik des Signallasers (Sharp LT24MDO, Injektionsstrom  $I = 70 \text{ mA}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur.

MIR-Strahlung entsteht durch unkritische  $90^\circ$  Typ I –Phasenanpassung in einem nichtlinearen 30 mm AgGaS<sub>2</sub>-Kristall (Daten in [201], vergleiche Kap. 5.1). Durch Steuerung der Wellenlänge des Signallasers und Veränderung der Temperatur des Kristalls kann die DFG-Wellenlänge zwischen 4.9 und 5.1  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Die Temperaturregelung erfolgt zwischen Raumtemperatur und ca. 90 °C über einen Kupferblock und einen Heizdraht mit einer Genauigkeit von 0.05 K. Das Signal wird mit einem Chopper moduliert. Das Akzeptanzverhalten des Systems bei Verstimmungen der Pumpwellenlänge, des Winkels und der Temperatur nach Gl. 5.12 ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Da das emittierte Licht der Diodenlaser eine hohe Divergenz und ein elliptisches Strahlprofil aufweist, andererseits die Strahlen zur Differenzfrequenzerzeugung aber senkrecht zueinander polarisiert überlagert werden müssen, sind weitere Strahlformungsoptiken nötig, die zur Optimierung der DFG-Ausgangsleistung beitragen. Dies sind zum einen ein Kollimator (Parallelisierung) sowie ein Anamorphot (Erzeugung eines rotationssymmetrischen Strahlprofils durch Aufweitung in Richtung der kleineren Halbachse des elliptischen Eingangsprofils).

Zur Detektion wird ein photovoltaischer InSb-Detektor mit hoher spektraler Empfindlichkeit im Bereich um 5  $\mu\text{m}$  sowie einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis  $S/N$  verwendet (Spezifikation in [202], Detektorfläche 1 mm<sup>2</sup>).





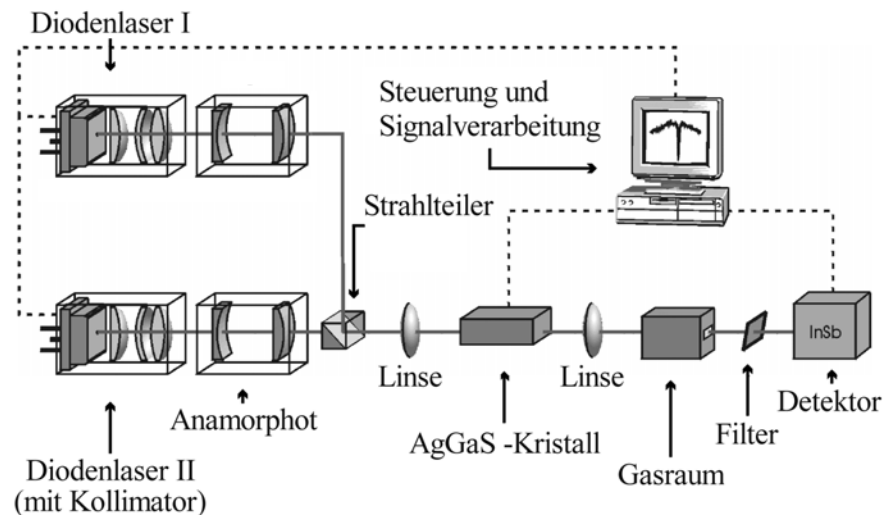
**Abbild 5.4:** Berechnete Akzeptanzkurven für optimale Phasen Anpassung in  $\text{AgGaS}_2$  nach Gl.5.8-5.12 für Verstimmungen der Pump- und Signalwellenlänge sowie der Temperatur (Parameter nach [203]).

Die Kühlung erfolgt abhängig von der Außentemperatur mit ca. 100 ml/h flüssigem Stickstoff auf 77 K. Ein Germanium–Cut–Off–Filter ( $\lambda > 2 \mu\text{m}$ ) dient vor allem zur Beseitigung der Signal– und Pumpstrahlung aus dem DFG–Signal, während ein Bandpassfilter (4.87  $\mu\text{m}$ , Halbwertsbreite 0.216  $\mu\text{m}$ , [204]) unerwünschte Wärmestrahlung im MIR abblockt. Die Fokussierung des Lichtes auf den Detektor erfolgt mit einer  $\text{CaF}_2$ –Linse (Brennweite 50 mm).

**Tabelle 5.1:** Für das MIR DFG–Spektrometer im Rahmen dieser Arbeit verwendete Geräte.

<b>Signallaser</b>	Sharp LT024MDO Diode mit Regler, 787 – 791 nm
<b>Pumplaser</b>	Toshiba TOLD 9150 Diode mit Regler, 680 – 682 nm
<b>Temperaturstabilisierung</b>	Kupferblöcke mit Peltierelementen, Marlow MI1063-T, wassergekühlt, $\pm 0.01$ K
<b>Strahlteiler</b>	Polarisationsstrahlteiler, Kantenlänge 10 mm, 600 – 800 nm
<b>Detektor</b>	Polytec R-1730 IS, Vorverstärker DP 8100 A, S/N = 8545 (1 kHz, [202])
<b>Filter</b>	Germanium cut-off ( $<2 \mu\text{m}$ ) Dicke 1 mm, 60 % Transmission Laser Components GmbH, 73 % Transmission bei 4.875 $\mu\text{m}$ , HW 0.216 $\mu\text{m}$
<b>Verstärker</b>	Lock-In EG&G 5210, Chopper HMS 230
<b>nichtlineares Medium</b>	$\text{AgGaS}_2$ , Länge 30 mm, 4 x 4 mm <sup>2</sup>
<b>Fokussierung/Kollimierung</b>	$\text{CaF}_2$ –Linsen, Brennweite 50 mm
<b>Strahlformung</b>	Kollimator und Anamorphot, Schaefer&Kirchhoff

Nach Vorverstärkung wird das Detektorsignal schließlich über einen Lock-In-Verstärker computergesteuert mit Hilfe der Software LabView (National Instruments, [205]) erfasst und zur Weiterverarbeitung vorbereitet. Abb. 5.5 zeigt den Aufbau des DFG-Systems schematisch, während die verwendeten Geräte in Tab. 5.1 zusammengefasst sind. Tab. 5.2 liefert schließlich die Leistungsdaten des Aufbaus.



**Abbild 5.5:** Schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers (durchgezogene Linie: Strahlweg, gepunktete Linie: Steuerung/Regelung).

**Tabelle 5.2:** Leistungsdaten des DFG-Systems [203, 206].

Leistungsdaten	
optische cw-Ausgangsleistung	ca. 30 nW
Linienbreite	$1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
Durchstimmbereich	4.9 - >5.1 $\mu\text{m}$
Scanbreite <sup>Anm. 2)</sup>	$1.2 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$

Anm. 2) Die Kalibrierung der Wellenlängen und des Durchstimmbereiches erfolgte am Institut für Physik und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal mittels eines Fabry – Perot – Interferometers durch Vielfachreflexion an zwei planparallelen Platten, die in einer Periodizität der Transmission mit der Wellenlänge und dem Plattenabstand resultiert [206]. Das Verhältnis von Periodenintervall und -position entspricht dann dem Verhältnis von Wellenlängenänderung und Wellenlänge. Gleichzeitig ist das Periodenintervall umgekehrt proportional zum doppelten Plattenabstand, wodurch eine Skalierung des Scanbereiches möglich wird.

# 6 MESSUNGEN AN ZELLEN

Das im vorangegangenen Kapitel beschriebene Spektrometer wurde in im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Laborversuchen zunächst verwendet, um die Verbreiterungskoeffizienten von Kohlenmonoxidlinien in verschiedenen Gasmischungen zu bestimmen. Gleichzeitig dienten diese ersten Untersuchungen der Charakterisierung und weiteren Optimierung des Systems als Grundlage späterer Untersuchungen an Flammen und realen Ofenatmosphären. Die Ergebnisse der an einer Absorptionszelle durchgeführten Messungen sind Inhalt des vorliegenden Abschnitts.

## 6.1 Experimentelles

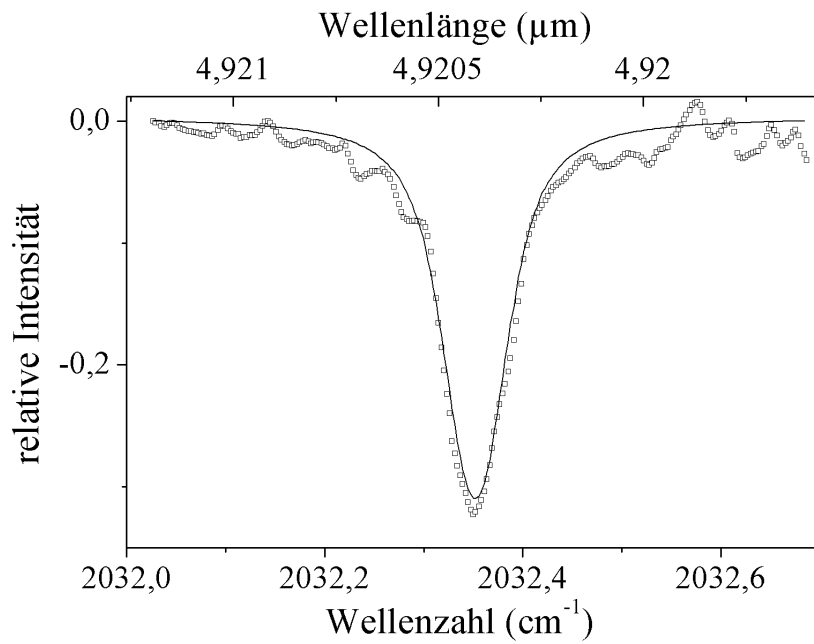
Erste Laborversuche dienten der weiteren Charakterisierung der DFG–MIR–Quelle sowie als prinzipieller Test des Spektrometers. Der experimentelle Aufbau des Gesamtsystems entspricht dem in Kap. 5 und Abb. 5.5 beschriebenen. Zur Detektion von Kohlenmonoxid wurde das DFG–System auf eine Ausgangswellenlänge entsprechend der Resonanzfrequenz der CO P(26) – Linie bei  $2032.4\text{ cm}^{-1}$  ( $4.921\text{ }\mu\text{m}$ ) beziehungsweise CO P(28) – Linie bei  $2022.9\text{ cm}^{-1}$  ( $4.943\text{ }\mu\text{m}$ ) optimiert. Zur Beschreibung der oberen Grenze des Durchstimmbereiches wurde ergänzend die Stickstoffmonoxid R(26) – Linie bei  $1955.7\text{ cm}^{-1}$  ( $5.113\text{ }\mu\text{m}$ ) detektiert. Die dafür verwendeten Systemparameter fasst Tab. 6.1 zusammen.

Als Analyserraum stand eine druckfeste, PTFE–gedichtete Edelstahlzelle mit einem Volumen von etwa  $50\text{ cm}^3$  zur Verfügung, die nach Evakuierung auf ca. 1 mbar mit NO (Messer-Griesheim NO 2.5, entspr.  $> 99.5\%$  NO) oder CO (Messer-Griesheim CO 2.5, entspr.  $> 99.5\%$  CO) beziehungsweise binären Gemischen aus CO und  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar sowie  $\text{CO}_2$  gefüllt wurde, wobei der Druck über die Füllmenge zwischen 10 und 1000 mbar einstellbar war. Die Beobachtung erfolgte durch gegenüberliegende  $\text{CaF}_2$ –Fenster. Der Strahlweg durch den Umgebungsraum betrug ca. 20 cm. Die dadurch nötig werdende Untergrundkorrektur erfolgte durch Referenzmessungen an der Umgebungsatmosphäre ohne Zelle. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (298 K) durchgeführt.

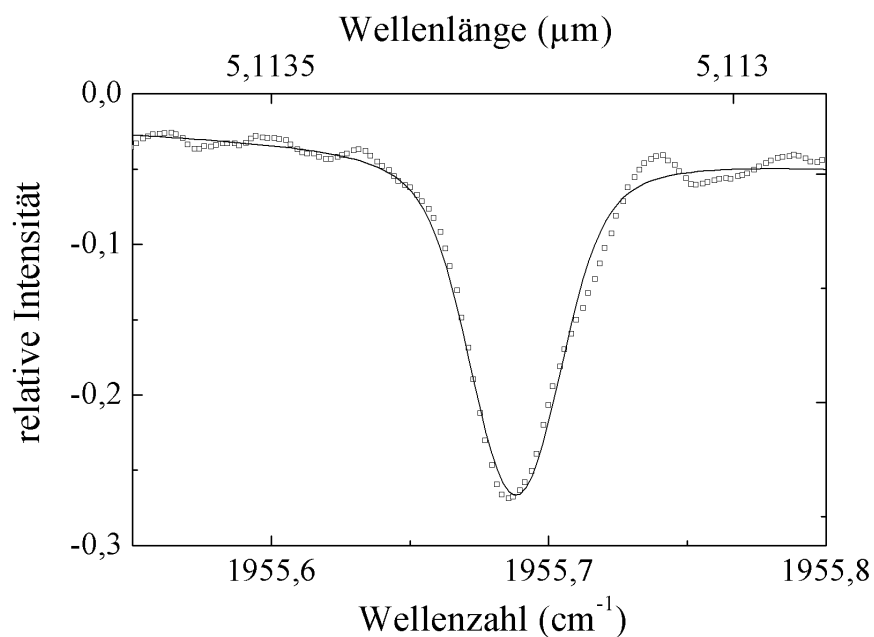
**Tabelle 6.1:** Systemparameter zur Detektion der CO P(26), CO P(28) und NO R(26) – Linie ( $T$  Temperatur,  $I$  Injektionsstrom).

Parameter		
<b>CO P(26)</b>	$T$ (°C)	$I$ (mA)
Signallaser	33.5	95.17
Pumplaser	16.0	69.99
Kristall	28.4	-
<b>CO P(28)</b>		
Signallaser	30.0	98.44
Pumplaser	15.0	70.38
Kristall	30.3	-
<b>NO R(26)</b>		
Signallaser	13.0	98.45
Pumplaser	29.0	75.00
Kristall	118.4	-

Abb. 6.1 zeigt das Absorptionsspektrum eines so aufgenommenen CO P(26) –Überganges. Die durchgezogene Linie entspricht dem an die Messdaten angepassten Voigtprofil, aus dem dann wie in Kap. 4 beschrieben die Lorentzbreite bestimmt werden kann. In Abb. 6.2 ist entsprechend ein beispielhaftes Spektrum des NO R(26) –Überganges dargestellt.



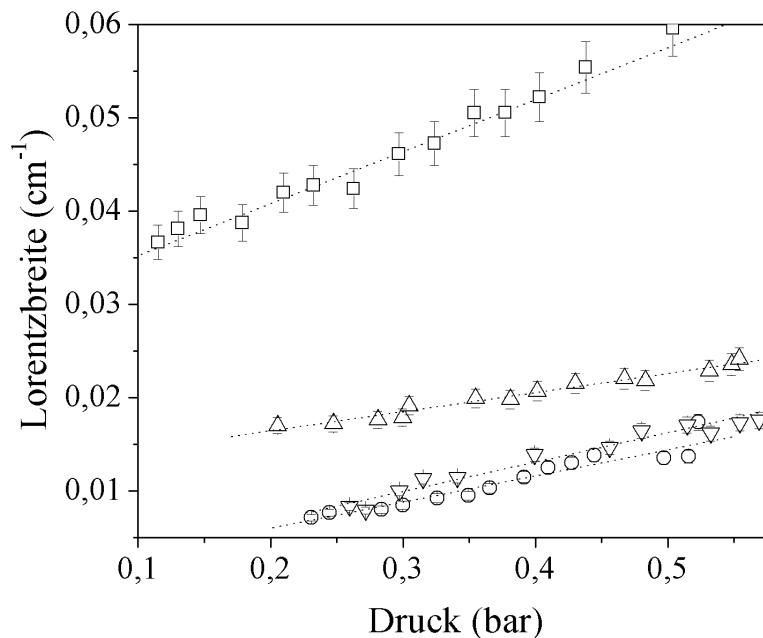
**Abbild 6.1:** Absorptionsspektrum einer CO P(26) – Linie (Resonanzfrequenz  $2032.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Druck 100 mbar, Temperatur 298 K, aufgenommen in einer Druckzelle durch  $\text{CaF}_2$ -Fenster (durchgezogene Linie: Voigtprofil).



**Abbild 6.2:** Absorptionsspektrum einer NO R(26) – Linie (Resonanzfrequenz  $1955.7 \text{ cm}^{-1}$ ) bei 90 mbar, aufgenommen in einer Druckzelle durch  $\text{CaF}_2$ -Fenster ( $T = 298 \text{ K}$ , durchgezogene Linie: Voigtprofil).

## 6.2 Bestimmung der Verbreiterungskoeffizienten

Die Bestimmung der Lorentzbreiten erfolgte in Abhängigkeit vom Zellendruck aus den jeweiligen Halbwertsbreiten der an die Messdaten angepassten Voigtprofile nach Gl. 4.25. Dabei ergibt sich die Gaußbreite druckunabhängig bei konstanter Temperatur für das jeweilige Gasgemisch mit der mittleren Molmasse  $M$  und der Resonanzfrequenz des CO P(26) – Überganges aus Gl. 4.9. Den Verbreiterungskoeffizienten liefert dann Gl. 4.20 entsprechend dem Anstieg der Lorentzbreite der Absorptionslinie mit dem Druck nach linearer Regression der Messdaten. Abb. 6.3 fasst die so erhaltenen Daten zusammen, während die ermittelten Verbreiterungskoeffizienten und die zugehörigen Regressionsfehler in Tab. 6.2 aufgeführt sind.



**Abbild 6.3:** Lorentzbreite des Absorptionsprofils in Abhängigkeit vom Gasdruck für verschiedene Gasmischungen. Der jeweilige Verbreiterungskoeffizient ergibt sich aus dem Anstieg der Regressionsgeraden und ist in Tab. 6.2 zusammengefasst ( $\square$  CO–CO,  $\triangle$  CO–CO<sub>2</sub>,  $\nabla$  CO–N<sub>2</sub>,  $\circ$  CO–O<sub>2</sub>,  $T = 298$  K, gepunktete Linien: lineare Regression der Messdaten).

Die erhaltenen Koeffizienten stimmen mit den in der Literatur, insbesondere in der HITRAN–Datenbank zur Verfügung stehenden Werten erwartungsgemäß und reproduzierbar überein ([128], vgl. auch Tab. 4.1) und werden im Folgenden zur Berechnung der Verbreiterungskoeffizienten von CO in Abgaszusammensetzungen entsprechenden Gasgemischen bei hohen Temperaturen nach Gl. 4.31 verwendet.

Ein stabiler Betrieb der DFG–MIR–Quelle zur Detektion von CO und NO in verschiedenen Wellenlängenbereichen ist durch die vorgenommenen Systemeinstellungen gewährleistet.

**Tabelle 6.2:** *Experimentell bestimmte Verbreiterungskoeffizienten und Regressionsfehler des CO P(26) Überganges mit dem Druck ( $T = 298\text{ K}$ ).*

	$\alpha\text{ (cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}\text{)}$
CO – Ar	$0.030 \pm 0.001$
CO – CH <sub>4</sub>	$0.093 \pm 0.015^{1)}$
CO – CO	$0.056 \pm 0.003$
CO – CO <sub>2</sub>	$0.020 \pm 0.001$
CO – H <sub>2</sub> O	$0.104^{2)}\text{ [138]}$
CO – N <sub>2</sub>	$0.033 \pm 0.002$
CO – O <sub>2</sub>	$0.027 \pm 0.002$

<sup>1)</sup> CO P(28)

<sup>2)</sup> CO P(27)





# 7 LASERTOMOGRAPHISCHE FLAMMENDIAGNOSTIK

Die vorangegangenen Kapitel zeigten, dass die räumlich aufgelöste Diagnostik von Flammen, also die Beobachtung der Temperatur- und Abgasverteilung, der Ausbildung und Veränderung von Reaktionszonen und Strömungen in Flammen von großem Interesse in unterschiedlichen Bereichen ist, von der grundlegenden Untersuchung von Verbrennungsvorgängen bis zum industriellen Brennerdesign.

Zu einer der Schlüsseltechnologien für die räumliche Analyse laminarer Flammen kann sich dabei die Absorptionstomographie entwickeln. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen experimentellen Algorithmen zur tomographischen Flammendiagnostik mittels MIR-DFG-Absorptionsspektroskopie sowie die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

## 7.1 Allgemeines

Moderne Verfahren zur tomographischen Datenerfassung ermöglichen heute in unterschiedlichsten Anwendungen die Messung von Dichteverteilungen mit hoher Ortsauflösung [207, 208, 209]. Ihr Grundprinzip ist in allen Fällen das gleiche: Die Absorption oder Emission einer Strahlung oder Welle durch ein von außen unzugängliches Volumen wird (wie in Abb. 7.1 dargestellt) integral über verschiedene Absorptionswege gemessen, indem die Quelle-Detektor-Einheit um dieses Volumen gedreht und verschoben wird. Aus den so aus unterschiedlichen „Blickwinkeln“ erhaltenen Daten kann dann das Bild der lokalen Absorption rekonstruiert werden. Unterschiede finden sich lediglich in der Art der „Sonde“ (Röntgen-, UV-, IR- und sichtbares Licht, Positronenemission, Ultraschall, ...), in der gemessenen Verteilung und im Auswertalgorithmus.

Eine Vielzahl von Instituten beschäftigt sich heute auf dem Bereich der industriellen Prozesstomographie mit der ständigen Verbesserung von Rekonstruktionsalgorithmen oder der Datenerfassung, ohne dabei prinzipiell neue Anwendungen zu entwickeln (z. B. [210, 211, 212]).

Andererseits ist aber insbesondere auch die Übertragung tomographischer Technologien auf die Visualisierung von Gasverteilungen von großem Interesse und hat in den letzten Jahren enorme Fortschritte gezeigt. So ist beispielsweise die kontinuierliche Bestimmung der Brechzahl- und Temperaturverteilung in einer turbulenten Flamme durch tomographische Messung der Ablenkung eines Laserstrahles möglich [213, 214, 215]. Faris et al. beschreiben weiter ein Verfahren zur tomographischen Ermittlung der Brechzahlverteilung in einem Lichtbogen [216]. Einen Überblick über diese Verfahren der Brechzahltomographie beziehungsweise der interferometrischen und holographischen Tomographie, liefert Vest in [217, 218].

Die optische Visualisierung von Flammen im sichtbaren Bereich mittels einer CCD-Kamera ist Inhalt von z. B. [219]. Eine Gruppe um McCann et al. arbeitet an der Übertragung tomographischer Algorithmen auf die Detektion von Kohlenwasserstoffen in industriellen Verbrennungsprozessen durch Laserabsorption im NIR, bisher jedoch nur mit geringer Ortsauflösung [220, 221] und in [222] ohne Berücksichtigung von Temperaturgradienten im Analyseraum. Durch die Anwendung von Diodenarrays und optisches Multiplexing können dabei sehr hohe Messgeschwindigkeiten erreicht werden. Absorptionstomographie mit einem IR Helium-Neon-Laser an kalten Gasen wird in [223] beschrieben. Typische Rekonstruktionsfehler liegen hier bei  $< 10\%$  über 80 % der Fläche (42 Messpunkte). Einen Helium-Neon-Laser verwendeten auch Kawazoe und Whitelaw zur tomographischen Visualisierung der Methan-Verteilung in Verbrennungsmotoren, allerdings berücksichtigen diese Arbeiten ebenfalls keine Temperaturgradienten [224]. Verbrennungsvorgänge in Laborbrennern visualisieren Gouldin et al. tomographisch unter Verwendung eines KCl:Li-Farbzentrenlasers im Wellenlängenbereich um 2.4 bis 2.8  $\mu\text{m}$  mit dem Ziel, die lokale Temperatur und Konzentrationsverteilungen zu bestimmen [225, 226].

Die Messung von Temperaturverteilungen sowie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und organischen Spezies durch Fourier-Transform (FT-) IR-Tomographie ist bereits in [227] patentiert. Ihre Anwendung auf Ethylenflammen wird in [228] beschrieben. LIF- und Tracer-LIF-Experimente zur teilweise tomographischen Abbildung von Temperatur- und Konzentrationsverteilungen organischer Spezies, aber auch von NO in Verbrennungsprozessen, wurden unter Verwendung eines KrF-Excimerlasers von der Gruppe um Schulz et al. durchgeführt [229, 230].

Neben den beschriebenen optischen Verfahren zur Tomographie an Verbrennungsvorgängen existieren auch nicht-optische, die unter Umständen einige experimentelle Vorteile aufweisen. Als Beispiel seien hier die in [231, 232] beschriebene elektrische

Kapazitätstomographie (ECT) oder die konduktive Tomographie genannt. Ihre Anwendung auf die Flammendiagnostik basiert auf der Tatsache, dass die Reaktionszonen in Flammen reich an geladenen Partikeln, Ionen und freien Elektronen sind und somit lokal unterschiedliche elektrische Eigenschaften aufweisen.

Veröffentlichungen über die quantitative Bestimmung der Konzentrationsverteilungen von Gasspezies in Flammen mittels Laserspektroskopie im mittleren Infrarot konnten in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht gefunden werden. Ebenso ist auch die Anwendung von DFG-Lasern für tomographische Messungen bisher nicht beschrieben.

Eine der größten Schwierigkeiten aller Arbeiten auf dem Gebiet der tomographischen Analyse von Gasen ist die Trennung der Effekte, die zu lokalen Veränderungen der jeweils detektierten Größe führen. Das heißt, das zu ermittelnde Profil wird von mehreren unabhängigen Größen bestimmt. Bezüglich der optischen Tomographie sind es die Konzentration beziehungsweise der Partialdruck der beteiligten Gasspezies und die Temperatur, die den lokalen Absorptionskoeffizienten parallel beeinflussen. Soll also in einem Gasvolumen die Temperaturverteilung oder das Konzentrationsprofil gemessen werden, so ist auch die jeweils andere Größe simultan zu ermitteln.

## 7.2 Vorgehen zur Bestimmung der lokalen Konzentration

Die geometrischen Grundlagen tomographischer Funktionen beschreibt Gardner ausführlich in [233] und Natterer in [234].

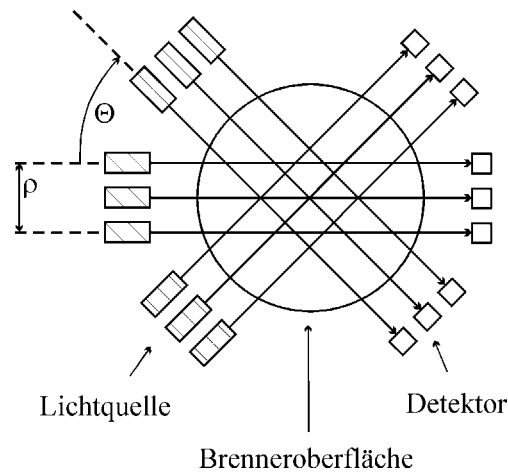
Das Lambert–Beersche Gesetz über die Absorption der Intensität  $I_0$  entlang eines Absorptionsweges der Länge  $l_m$  durch ein Gas (Partialdruck  $p_x$ ), hervorgerufen durch einen Übergang vom Zustand  $n$  zum Zustand  $m$  mit der Linienstärke  $S_{n,m}$ , der Linienformfunktion  $\phi(\nu - \nu_0)$  und der Resonanzfrequenz  $\nu_0$  lässt sich schreiben als

$$\ln(I_0/I) = \int_0^{l_m} (S_{n,m}(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot p_x) \cdot dl \quad (7.1)$$

Daraus wird deutlich, dass die mit dem Spektrometer gemessene Intensität  $\ln(I_0/I)$  der MIR–Strahlung beziehungsweise, in Abhängigkeit von der Wellenlänge, das gemessene Voigtprofil, der integralen Transmission auf den Absorptionsweg  $l_m$  durch das Flammenbild  $A(x, y)$  entspricht, wobei  $A(x, y)$  die lokale Absorption in der Flamme am Ort  $(x, y)$  darstellt. Das Intensitätsbild  $I(\theta, \rho)$  kann als die Radontransformierte des Flammenbildes betrachtet werden:

$$I(\Theta, \rho) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\rho \cdot \cos \Theta - l \cdot \sin \Theta, \rho \cdot \sin \Theta + l \cdot \cos \Theta) dl \quad (7.2)$$

Die Punkte  $I(\Theta, \rho)$  stehen dabei für die gemessene integrale Absorption in Abhängigkeit vom Blickwinkel  $\Theta$  und vom senkrechten Abstand  $\rho$  der Blicklinie zur Bildmitte (Abb. 7.1). Diese Transformation wurde erstmals beschrieben von J. Radon [235] und gilt als die Basis moderner tomographischer Algorithmen [236].

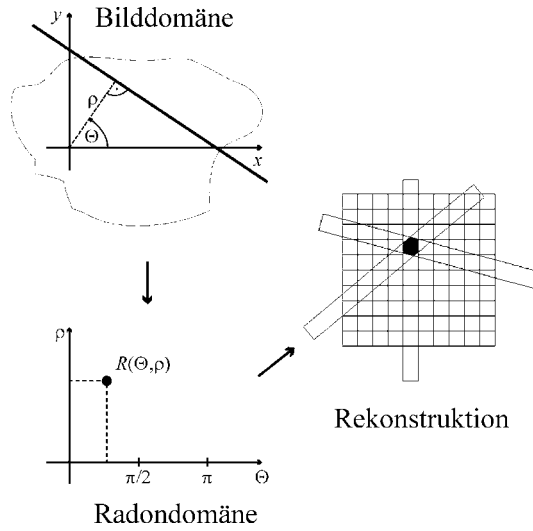


**Abbild 7.1:** Prinzipielle Durchführung einer Tomographie. Die relative Position der Quelle–Detektor–Einheit in der Brennebene zum Brennermittelpunkt wird um den Winkel  $\Theta$  und die Verschiebung  $\rho$  variiert, indem der Brenner verschoben und gedreht wird.

Die Rekonstruktion der lokalen Absorption erfolgte mit Hilfe der Rückprojektionsmethode (engl. backprojektion) unter Verwendung des Operators

$$B(x, y) = \int_0^{\pi} I(\Theta, x \cdot \cos \Theta + y \cdot \sin \Theta) d\Theta, \quad (7.3)$$

indem der integral erhaltene Wert  $I(\Theta, \rho)$  gleichmäßig entlang des Integrationsweges  $l$  verteilt wird. Das rekonstruierte Bild  $B(x, y)$  entsteht dann aus der vektoriellen Überlagerung aller dieser Linien in der Bilddomäne (Abb. 7.2). Die dadurch hervorgerufene Unschärfe macht die Anwendung geeigneter Filter nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *Shepp–Logan–*Tiefpassfilter verwendet [237].



**Abbild 7.2:** Die experimentelle Radontransformation überführt das Flammenbild aus der Bilddomäne in die Radondomäne. Die Rekonstruktion erfolgt dann durch Rückprojektion und Überlagerung aller Impulse.

Die Rückprojektion wurde in der *Interactive Data Language (IDL)* programmiert, wobei die linear interpolierende diskrete Formel

$$B(m, n) = \Delta\Theta \cdot \sum_i \left[ (1 - w) \cdot I(\Theta_i, \lfloor \rho \rfloor) + w \cdot I(\Theta_i, \lfloor \rho \rfloor + 1) \right] \quad (7.4)$$

verwendet wird [238].

Dabei ist  $\lfloor \rho \rfloor$  der nächstniedrige ganzzahlige Nachbar von  $\rho$ ,

$m = \{0; 1; \dots; M-1\}$ ,  $n = \{0; 1; \dots; N-1\}$ ,  $w = \rho - \lfloor \rho \rfloor$  und

$$\rho = \left[ (m \cdot \Delta x + x_{\min}) \cdot \cos \Theta_1 + (n \cdot \Delta y + y_{\min}) \cdot \sin \Theta_1 - \rho_{\min} \right] \cdot \Delta\rho^{-1}. \quad (7.5)$$

Wie bereits erläutert, liefert die Tomographie Informationen über die lokale MIR-Absorption in der Flamme bei einer bestimmten Wellenlänge. Wird weiter die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption einbezogen, so folgt das lokale Voigtprofil, aus dem dann Lorentz- und Gaußanteil ermittelt werden können. Allerdings muss die Tomographie in diesem Falle für die Sinogramme aller Wellenlängen um die Resonanzfrequenz der relevanten Absorptionslinie durchgeführt werden. Dies erscheint aufgrund des enormen Rechenaufwandes ungerechtfertigt, zumal zur Ermittlung des Gaußanteils der Halbwertsbreite zusätzlich auch die lokale Temperatur bekannt sein muss. Da sich das Absorptionsprofil (Voigt) zwar aus einem druckabhängigem Anteil (Lorentz),

zusätzlich aber aus einem nichtadditiven, temperaturabhängigem Anteil (Gauß) zusammensetzt, ist es nicht möglich, die Tomographie direkt auf die Breiten der gemessenen Absorptionsprofile anzuwenden und so aus den tomographisch erhaltenen Daten den lokalen Druck in einem Schritt zu berechnen. Die Quantifizierung erfolgt also über die Rekonstruktion der Intensitäten und der zur Berechnung der Formfunktion nötigen lokalen Halbwertsbreiten.

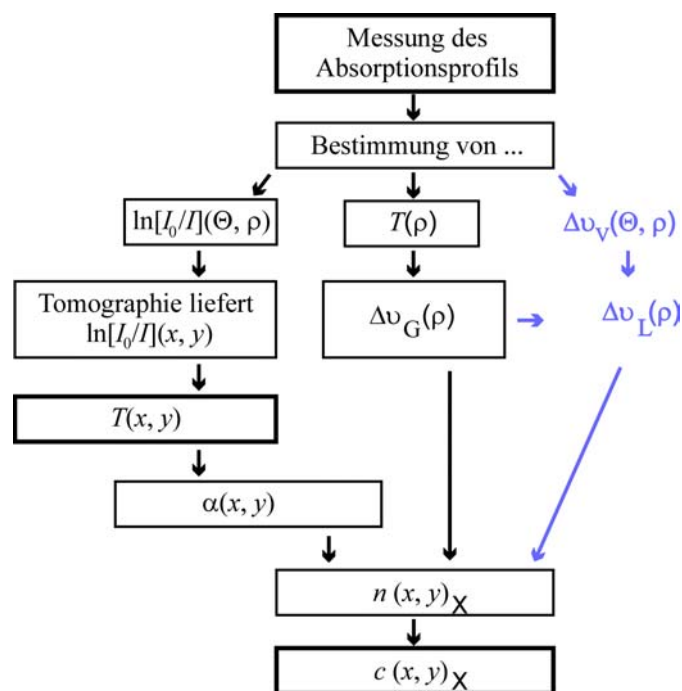
Die Abschätzung oder Messung der lokalen Temperatur ist aus zwei Gründen in jedem Fall nötig: einerseits um den Gaußanteil der Linienbreite zu bestimmen, andererseits da die Verbreiterungskoeffizienten, die zur Quantifizierung der Ergebnisse verwendet werden, temperaturabhängig sind (vgl. Gl. 4.21). Zur Temperaturbestimmung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (vgl. Kap. 3). Im vorliegenden Fall werden die nötigen Daten, Temperatur und Linienbreite, durch Detektion mehrerer Absorptionslinien und Anwendung des Boltzmannschen Energieverteilungssatzes erfasst (vgl. Gl. 4.28-30).

Der vorgeschlagene Algorithmus zur näherungsweisen Bestimmung der lokalen Konzentration aus tomographisch ermittelten Daten ist schematisch in Abb. 7.3 dargestellt.

Im ersten Schritt werden die Sinogramme der Intensitäten  $I_{1,2,...}(\vartheta, \rho)$  mehrerer Absorptionslinien bei der Resonanzfrequenz und zusätzlich das Sinogramm der Halbwertsbreite einer oder mehrerer Linien ( $\Delta\nu_V(\vartheta, \rho)$ , Voigtbreitensinogramm) aufgenommen. Weiter wird die Temperatur  $T(\rho)$ , gemittelt über den Blickwinkel, mit Hilfe der Daten  $I_{1,2,...}(\vartheta, \rho)$  aus dem Boltzmannschen Energieverteilungssatz bestimmt. Unter Verwendung von  $T(\rho)$  wird aus Gl. 4. 9 der Gaußanteil  $\Delta\nu_G(\vartheta, \rho)$  unter der Annahme berechnet, dass die Temperatur unabhängig vom Blickwinkel  $\vartheta$  ist. Mit Hilfe des Gaußbreitensinogramms kann nun aus  $\Delta\nu_V(\vartheta, \rho)$  das Lorentzbreitensinogramm  $\Delta\nu_L(\vartheta, \rho)$  ermittelt werden. Aus  $I_{1,2,...}(\vartheta, \rho)$  wird dann das Bild  $I_{1,2,...}(x, y)$  rekonstruiert.  $I_{1,2,...}(x, y)$  ermöglicht die Bestimmung der lokalen Temperatur  $T(x, y)$  und stellt damit den lokalen temperaturabhängigen Verbreiterungskoeffizienten  $\alpha(x, y)$  zur Verfügung. Mit dem Bild  $\alpha(x, y)$  und den lokalen Halbwertsbreiten kann schließlich die lokale Teilchendichte  $n_X(x, y)$  und daraus unmittelbar die lokale Konzentration der Spezies X bestimmt werden.

Der Näherungsschritt liegt bei dem hier beschriebenen Verfahren in dem Ansatz, für die lokale Gaußbreite des Absorptionsprofils eine symmetrische Temperaturverteilung in der Flamme anzunehmen. Dies berücksichtigt einerseits die Ausbildung radialer Temperaturzonen, vernachlässigt andererseits aber Fluktuationen beziehungsweise Unregelmäßigkeiten innerhalb dieser Zonen. Wird aber die Temperaturabhängigkeit der

Gaußbreite (Gl. 4.9) betrachtet, so wird deutlich, dass sich insbesondere bei hohen Temperaturen die zu erwartenden kleinen und mittleren Schwankungen von einigen Kelvin bis  $\approx 100$  K vernachlässigbar auf den absoluten Wert auswirken. Hinzu kommt die ohnehin vorherrschende Dominanz der Druckverbreiterung, die zu einer weiteren Überlagerung dieses Effektes führt. Die vorgenommene Näherung führt typischerweise zu einem systematischen Fehler in der Gaußbreite von  $< 4\%$  und in der absoluten Konzentration von  $< 1\%$  (Gl. 4.9–21) und ist angesichts anderer, stärkerer Einflüsse zulässig.



**Abbild 7.3:** Schematische Darstellung des Algorithmus zur tomographischen Bestimmung der lokalen Konzentration der Spezies X in einer Flammenebene.

## 7.3 Experimentelles

### 7.3.1 Spektrometer

Auf den experimentellen Aufbau des Spektrometers wie es zur MIR-lasertomographischen Analyse einer Flamme verwendet wurde, wird in Kap. 5 eingegangen. Absorptionsspektren wurden im Wellenlängenbereich um  $4.92\ \mu\text{m}$  unter Verwendung der in Kap. 6 beschriebenen Systemparameter aufgenommen, indem die Pumpwellenlänge bei  $680.787\ \text{nm}$  festgehalten,

während die Signallänge durch eine Spannungsrampe von 1.0 V um 790.081 nm herum verändert wurde. Die Scanweite betrug ca.  $1.2 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ . Phasenanpassung wurde bei einer Kristalltemperatur von  $28.4 \pm 0.1 \text{ K}$  erreicht.

Als detektierbare Absorptionslinien kommen in diesem Wellenlängenbereich die CO-Linien von P(26) (Resonanzfrequenz  $2032.4 \text{ cm}^{-1}$ , Linienstärke  $3.28 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$  bei Raumtemperatur, [128]) bis P(29) ( $2018.1 \text{ cm}^{-1}$ , Linienstärke  $7.62 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$ , [128]) sowie mehrere Wasserlinien in Frage.

Intensität und Halbwertsbreite der CO-Linien wurden, wie in Abb. 7.1 beschrieben, in Abhängigkeit vom Blickwinkel  $\theta$  und der orthogonalen Entfernung  $\rho$  der Blicklinie zum Brennermittelpunkt bestimmt.

### 7.3.2 Brenner und Flamme

Als Modellverbrennung wurde eine in einem Matrix-Flachbrenner (McKenna Cascade, [239]) erzeugte  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Flamme gewählt. Die Verwendung dieses als umfassend beschrieben geltenden Labor- und Referenzbrenners [240] soll eine sichere Bewertung der Ergebnisse gewährleisten. Bei einem  $\text{CH}_4$ -Strom von 1.2 l/min und einem vorgemischten Brennstoff/Luft-Volumenverhältnis von 3:4 stabilisierte sich die Flamme laminar in Luft und ohne zu rußen bei einer Höhe von ca. 60 mm und einem Durchmesser von 70 mm an der Flammenwurzel. Tabelle 7.1 fasst die Verbrennung im stöchiometrischen Fall zusammen. Die zu erwartende Abgasmenge liegt bei 12.6 l/min.

**Tabelle 7.1:** Abgaszusammensetzung und -menge im Falle einer stöchiometrischen  $\text{CH}_4/\text{Luft}$ -Verbrennung (Volumen-/Molanteil in eckigen Klammern, Index A: feuchtes Abgas, Index B: Brennstoff/Luft-Gemisch).

stöchiometrische Verbrennung $\text{CH}_4/\text{Luft}$ ( $[\text{CH}_4]_{\text{B}} = 0.10$ , $[\text{N}_2]_{\text{B}} = 0.71$ , $[\text{O}_2]_{\text{B}} = 0.19$ )						
$[\text{CH}_4]_{\text{B}}$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$[\text{N}_2]_{\text{A}}$	$[\text{CO}_2]_{\text{A}}$	$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{A}}$	$[\text{CO}]_{\text{A}}$	$[\text{CH}_4]_{\text{A}}$
$\frac{1}{2}[\text{O}_2]_{\text{B}}$		$7[\text{CH}_4]_{\text{B}}$	$[\text{CH}_4]_{\text{B}}$	$2[\text{CH}_4]_{\text{B}}$	-	-
0.1		0.71	0.1	0.19		
1.2 l/min		9 l/min	1.2 l/min	2.4 l/min		
Gesamtabgasmenge $A_{\text{G}}/t = 12.6 \text{ l/min}$ , $\Phi = 1$						



Tatsächlich bildet sich Kohlenmonoxid in der Flamme vor allem bei Sauerstoffmangel und ungenügender Durchmischung von Brennstoff und Luft gemäß der Reaktionsgleichung  $CH_4 + 1\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2O$ . Dies ist durch den deutlich unterstöchiometrischen Anteil zugemischter Luft gegeben. Der Luftbedarf zur Verbrennung von 1 mol  $CH_4$  beträgt 9.5 mol Luft (21 mol%  $O_2$ ). Würde die Flamme keinen weiteren Sauerstoff aus der Umgebungsluft beziehen, läge das theoretische Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  (Brennstoff/Luft-Verhältnis bezogen auf stöchiometrisches Brennstoff/Luft Verhältnis) bei ca. 8. Die Flamme würde stark rußen ( $CH_4 + O_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$ ), denn die ursprünglich bereitgestellte Sauerstoffmenge würde nicht einmal zu einem vollständigen Umsatz zu CO ausreichen. Tatsächlich ist bei den gewählten Flammenparametern und einer stabilen Flamme ein  $\Phi$  im Bereich von 1 bis 1.5 zu erwarten, was einer CO-Abgaskonzentration von 0 bis 8 Vol.-% entspricht.

Die vorliegende Verbrennung ist formal in zwei Schritte zu unterteilen: erstens eine vollständige Verbrennung von  $CH_4$  zu  $CO$ , und zweitens eine unvollständige Weiterverbrennung von  $CO$  zu  $CO_2$ . Dies ist in Tab. 7.2 zusammengefasst. Der reale Sauerstoffverbrauch und die Luftzahl lässt sich später wie dargestellt aus den gemessenen CO-Emissionen ermitteln, indem der Bedarf beider Vorgänge addiert wird. Unberücksichtigt bleibt in dieser Bilanz vorerst das Boudouard-Gleichgewicht und die räumliche Verteilung der CO-Konzentration.

**Tabelle 7.2:** Sauerstoff- und Luftbilanz der unvollständigen  $CH_4$ -Verbrennung ( $x$ : CO-Emission) ohne Rußbildung und ohne Brennstoffreste im Abgas.

unvollständige Verbrennung, $[CH_4]_A=0$ , $[C]_A=0$			
		$(CO)_A$	$(O_2)_B$
$[CH_4]_B$	$CH_4 + 1\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2H_2O + CO$	$1 \frac{\text{mol CO}}{\text{mol CH}_4}$	$1\frac{1}{2} \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol CH}_4}$
1.2 l/min		1.2 l/min	1.8 l/min
$[CO]_B$	$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$	$(x) \frac{\text{mol CO}}{\text{mol CH}_4}$	$\frac{1}{2} \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol CO}}$
1.2 l/min		$x$ l/min	$\frac{1}{2}(1.2 - x)$ l/min
Sauerstoffverbrauch: $(O_2) = (O_2)_{CH_4} + (O_2)_{CO} = 1.5 \cdot (CH_4)_B + 0.5 \cdot \{(CH_4)_B - (CO)_A\}$			
Luftverbrauch: $(\text{Luft}) = 4.76 \cdot (O_2)$			

### 7.3.3 Datenerfassung und –verarbeitung

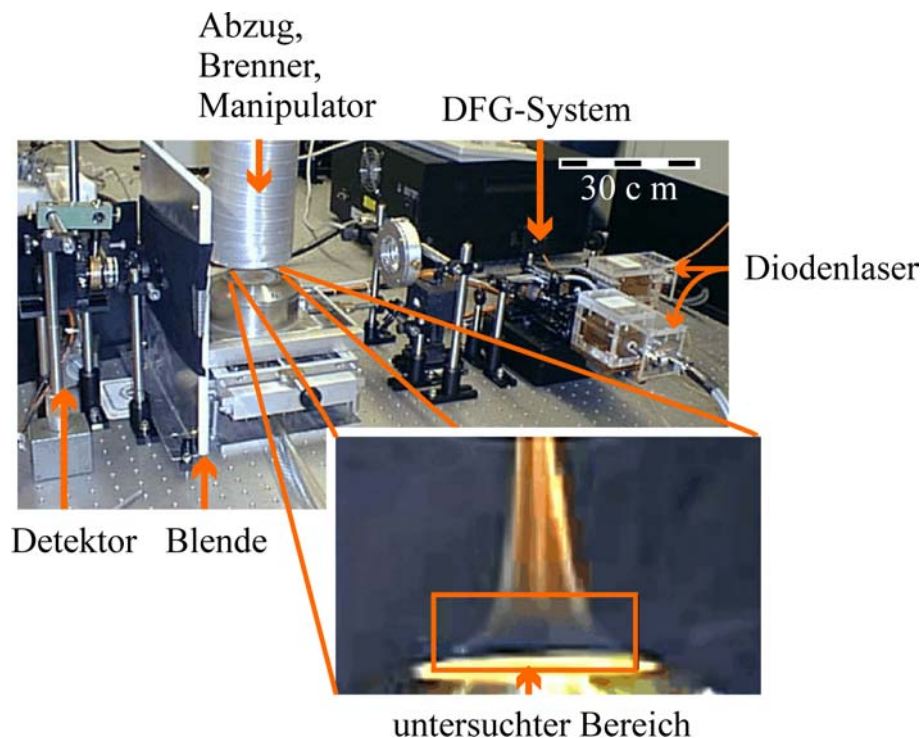
Der experimentelle Aufbau zur Durchführung tomographischer Messungen ist in Abb. 7.4 dargestellt. Die Flamme wurde im Weg des MIR–Strahls ca. 15 cm vor dem Detektor erzeugt. Eine  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  Blende vor dem Detektor diente zur Abschirmung des Detektors und der Filter vor Wärmestrahlung aus der Flamme. Die Brennerposition konnte mit Hilfe eines xyz–Manipulators in alle Raumrichtungen mit einer Genauigkeit von 0.5 mm verändert werden. Weiter war eine Drehung in der xy–Ebene um den Brennermittelpunkt möglich (min. Winkelintervall  $\Delta\theta = 0.5^\circ$ ). Die Gesamtstrecke zwischen Quelle (AgGaS<sub>2</sub>–Kristall) und Detektor betrug ca. 50 cm. Das Abgas wurde über ein Aluminiumrohr ( $\varnothing 15 \text{ cm}$ ), welches gleichzeitig zur Stabilisierung der Flamme diente, in einer Höhe von 20 cm über der Brennerfläche abgezogen.

Tomographische Messungen erfolgten, indem der Brenner in  $10^\circ \pm 0.5^\circ$  –Schritten um insgesamt  $180^\circ$  gedreht, und in  $5 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$  –Schritten entlang einer Strecke durch den Brennermittelpunkt senkrecht zur Blickrichtung von  $-35 \text{ mm}$  bis  $+35 \text{ mm}$  bezogen auf den Brennermittelpunkt verschoben wurde. Nach jeder Drehung und Verschiebung wurde das Absorptionsspektrum in Abhängigkeit vom Blickwinkel und der orthogonalen Blickposition aufgenommen. Ein Sinogramm bestand dementsprechend aus je 15 Linienscans in 19 Blickrichtungen beziehungsweise 285 Datenpunkten für eine Brennerfläche von ca.  $40 \text{ cm}^2$ . Die Rekonstruktion des Bildes der Konzentrations– und Temperaturverteilung aus dem Sinogramm erfolgte nach dem bereits in Kap. 7.2 erläuterten Algorithmus, der in *IDL* [238] programmiert wurde. Dabei wurde eine laterale Auflösung des rekonstruierten zweidimensionalen (2D) Bildes von 2–3 mm erreicht.

Um Rückschlüsse auch auf die dreidimensionale (3D) Konzentrationsverteilung ziehen zu können, wurden 2D–Tomographien in einer Höhe von 1, 6 und 10 mm über der Brenneroberfläche durchgeführt. Unter der Annahme, dass die so erhaltenen Daten entlang der z–Achse mit einer polynomiellen Anpassung hoher Ordnung interpoliert werden können, lässt sich nun auch ein dreidimensionaler Datensatz rekonstruieren. Die Visualisierung erfolgte mit Hilfe der *SVDFIT*–Routine [238]. Auf diese Weise war die Berechnung und Abbildung von Isokonzentrationsflächen sowie Schnitten durch die Flamme möglich.

Zur Untergrundkorrektur erfolgten Referenzmessungen über den Absorptionsweg ohne Flamme. Der lokale Druckverbreiterungskoeffizient der detektierten CO–Linien wurde wie in Gl. 4.21–4.31 beschrieben berechnet.

Die Messzeit zur Erstellung des Sinogramms einer Flammenebene betrug ca. 60 min.

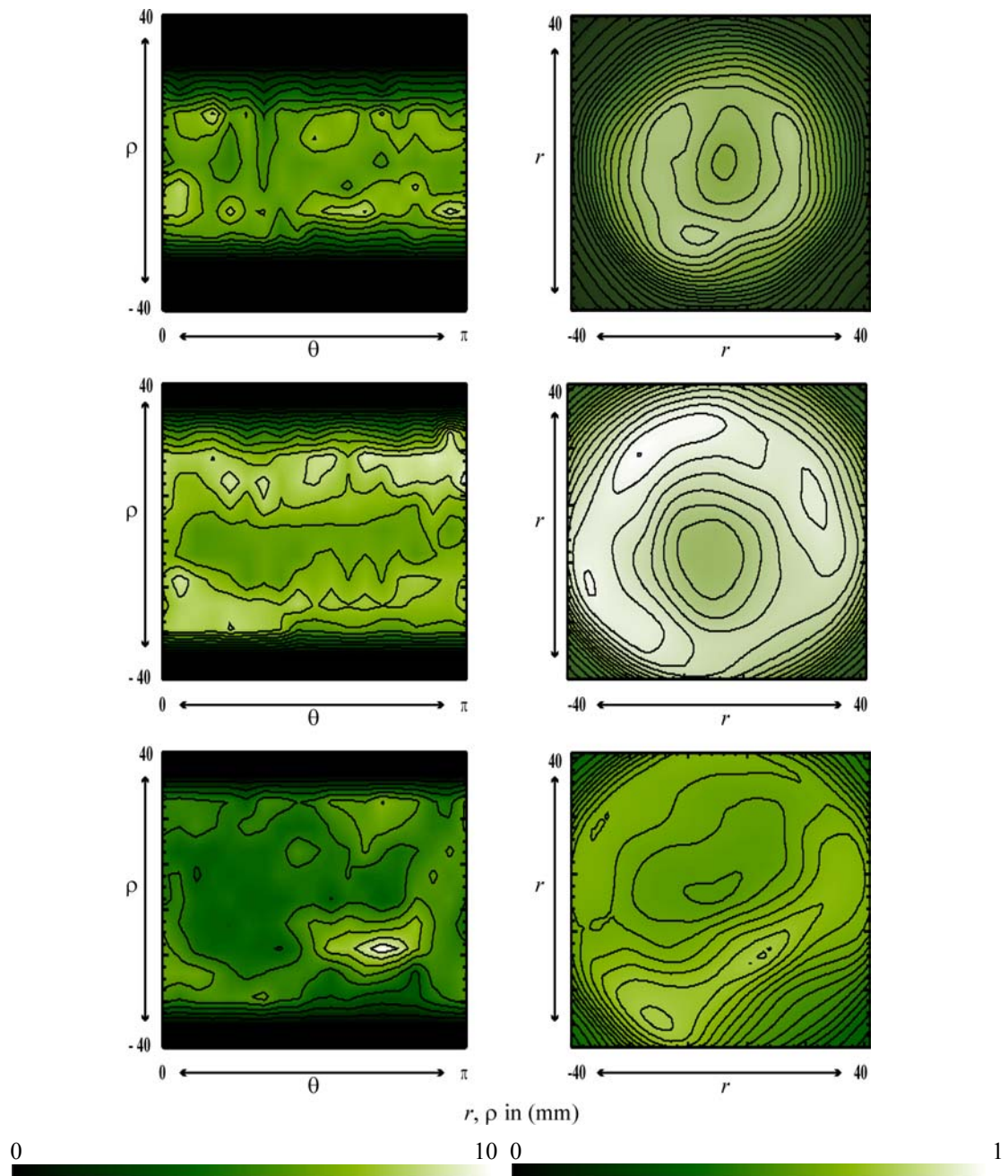


**Abbild 7.4:** Experimenteller Aufbau zur tomographischen Flammendiagnostik, bestehend aus dem Lasersystem, dem Brenner mit Peripherie und dem Detektor. Der untersuchte Flammenbereich umfasste die stabile Flammenwurzel bis in eine Höhe von 10 mm über der Brenneroberfläche.

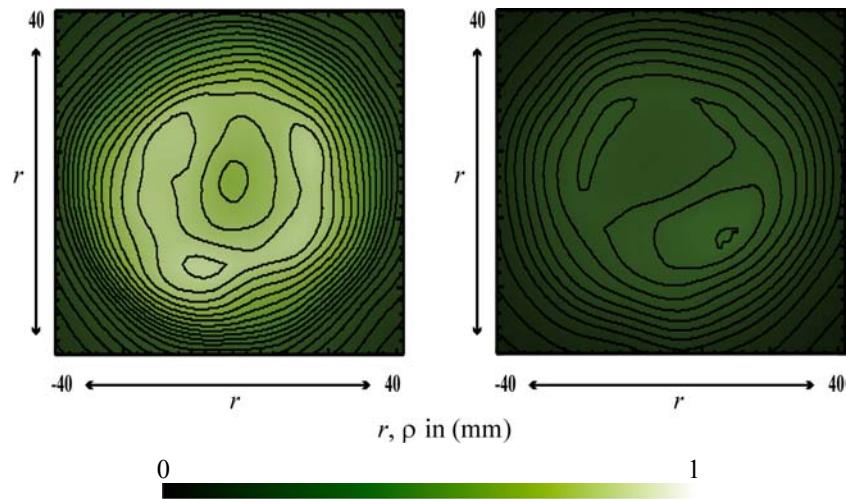
## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

### 7.4.1 Temperatur und Lorentzbreite

Abb. 7.5 zeigt die Intensitätssinogramme sowie die zugehörigen Rekonstruktionen der CO P(26)–Linie in 1, 6 und 10 mm Höhe über der Brenneroberfläche. Deutlich sichtbar ist schon hier die Flammenstruktur, bestehend aus einem kohlenmonoxidreichen, heißen Ring, der sein Maximum in etwa 5 bis 6 mm Höhe über der Brenneroberfläche erreicht. Für die CO P(29)–Linie ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings aufgrund der geringeren Linienstärke mit deutlich niedrigerer Intensität (Abb. 7.6). Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der Konzentration im Folgenden das CO P(26)–Bild herangezogen.

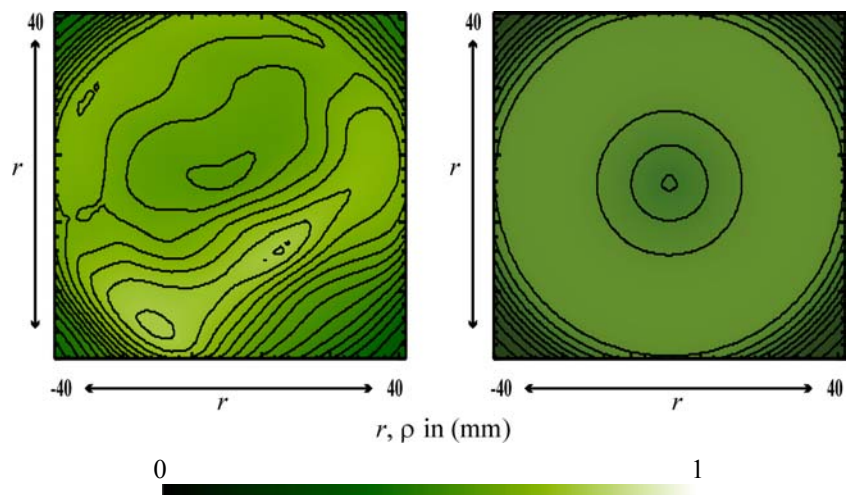


**Abbild 7.5:** Intensitätssinogramme  $(\ln[I_0/I])(\rho, \Theta)$ , links) und Rekonstruktionen (rechts) der CO P(26)-Linie (von unten nach oben 1, 6 und 10 mm über der Brenneroberfläche).



**Abbild 7.6:** Vergleich der rekonstruierten Intensitätsverteilung der CO P(26)-Linie (links) und der CO P(29)-Linie (rechts) 1 mm über der Brenneroberfläche.

Die niedrige Messgeschwindigkeit macht eine Symmetrisierung der Messdaten, das heißt deren Mittelung über alle Blickrichtungen, sinnvoll. Dadurch werden zwar jegliche Informationen über asymmetrische Inhomogenitäten der Flamme verloren, gleichzeitig kann im vorliegenden Fall die prinzipielle Flammenstruktur jedoch deutlicher und mit einer höheren Messgenauigkeit erfasst werden. Abb. 7.7 vergleicht die Intensitätsrekonstruktion der CO P(26)–Rohdaten (1 mm über der Brenneroberfläche) mit der des symmetrisierten Sinogramms.

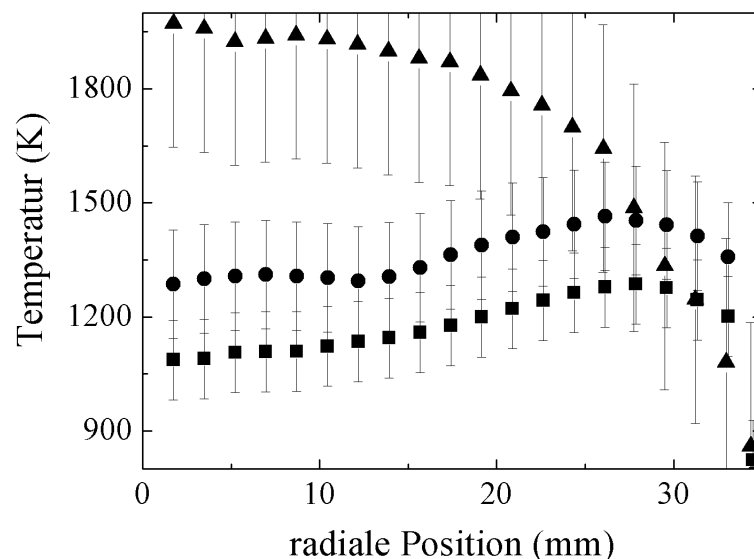


**Abbild 7.7:** Vergleich der rekonstruierten Bilder vor (links) und nach Symmetrisierung (rechts) des Sinogramms (CO P(26), 1 mm über der Brenneroberfläche).

Praktisch bedeutet die Symmetrisierung des Intensitätssinogramms die Vorgabe eines rotationssymmetrischen Temperaturprofils. Dieses wird nach Gl. 4.28-30 aus dem Anstieg des Boltzmannplots der CO P(26) – und CO P(29)–Linie bestimmt. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Absorptionslinien mit dem derzeit verfügbaren DFG–System nicht in einem Scan erfasst werden können. Damit kann die Temperaturbestimmung mit einem im Flammenkern zu erwartenden Fehler im 100 K–Bereich nur als Grundlage für die Quantifizierung der Konzentrationsmessungen, nicht aber zur hochauflösenden Charakterisierung der Flammenstruktur verwendet werden.

Abb. 7.8 zeigt das resultierende Temperaturprofil für die untersuchten Flammenebenen. Auch hier wird die bereits an anderer Stelle beschriebene [240, 241] für einen CH<sub>4</sub>/Luft–McKenna–Brenner typische Temperaturverteilung mit einer ringförmigen, nach oben hin zunehmend heißen Zone deutlich, wobei der Ringdurchmesser mit der Flammenhöhe abnimmt und gleichzeitig in einer Höhe von etwa 10 mm die Maximaltemperatur erreicht. Im unteren Flammenkern bildet sich aufgrund des einströmenden Brennstoff–Luft–Gemisches eine bis zu einige hundert Kelvin kältere Zone aus.

Mit Hilfe des Temperaturprofils kann nun nach Gl. 4.9 die lokale Gaußbreite berechnet werden.



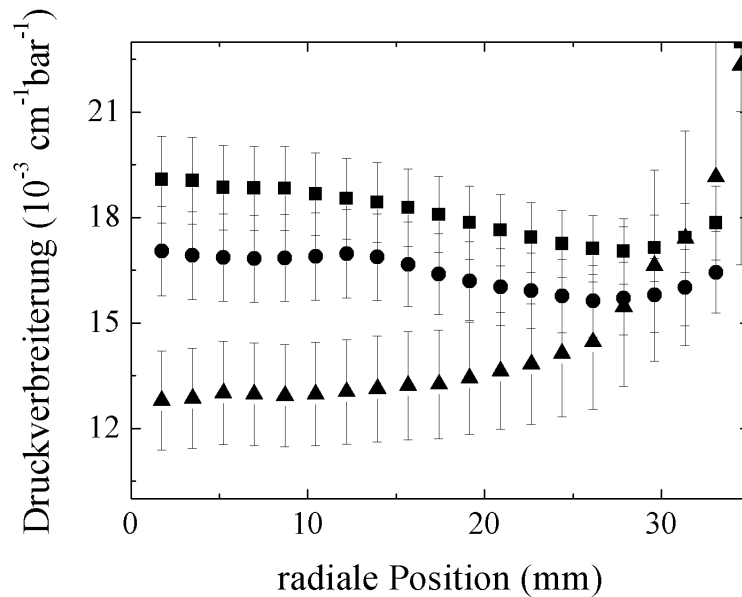
**Abbild 7.8:** Temperaturprofil in der Flamme. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe des Boltzmannplots zweier Absorptionslinien aus den symmetrisierten Sinogrammen (■ 1 mm, ● 6 mm und ▲ 10 mm über der Brenneroberfläche).

## 7.4.2 Lokale Druckverbreiterung

Zur Quantifizierung der Messungen ist zunächst der lokale Druckverbreiterungskoeffizient  $\alpha$  zu ermitteln. Der Berechnung des Verbreiterungskoeffizienten wurde die in Tab. 7.1 angenommene Abgaszusammensetzung von 71 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 10 Vol.-%  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  und 19 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$  zugrunde gelegt. Dies ergibt nach Gl. 4.31 mit den Werten aus Tab. 6.2 einen Wert von  $45.19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  für die Druckverbreiterung bei Raumtemperatur. Wird bezüglich der Verbreiterung von einer konstanten Atmosphärenzusammensetzung im zu untersuchenden Teil der Flamme ausgegangen, so lässt sich der lokale Verbreiterungskoeffizient nach Gl. 4.21 mit der lokalen Temperatur und einem konstanten Temperaturexponenten  $\eta = 0.67$  [129] berechnen. Real werden  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Konzentration zur Flammenmitte und -wurzel hin abnehmen, während der  $\text{CH}_4$ - und  $\text{O}_2$ -Anteil steigt [242]. Weiter wird nach außen der  $\text{CO}_2$ -Gehalt zu Gunsten des Sauerstoffgehaltes abnehmen. Hinzu kommen komplexe Konzentrationsprofile von Zwischenprodukten der Verbrennung, allerdings in vergleichsweise niedrigen absoluten Beträgen [243]. Der Einfluss dieser Flammenstruktur auf den über die Konzentration gemittelten Verbreiterungskoeffizienten ist jedoch relativ gering. Die Substitution von  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{CH}_4$  sowie  $\text{CO}_2$  durch  $\text{O}_2$  hat aufgrund jeweils ähnlicher Verbreiterungskoeffizienten (vgl. Tab. 6.2) nur geringe Auswirkungen. Des weiteren bleibt  $\text{N}_2$  mit einer Konzentration um 70 Vol.-% die dominierende Spezies. Die zu berücksichtigenden konzentrationsbedingten Schwankungen des Verbreiterungskoeffizienten in der Flamme sind im Bereich von 1–2 % zu erwarten. Größere Abweichungen treten lediglich an der Flammenperipherie auf, wo der Verbreiterungskoeffizient im Grenzfall dem von CO in Luft (ca.  $33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) entspricht. Dieser Fehler geht nach Gl. 4.26 in den Wert der gemessenen Konzentration ein.

Größer ist die durch den Fehler der Temperatur hervorgerufene Abweichung. Wird von einem Temperaturfehler um 10 % ausgegangen, so führt das zu einem Fehler im Verbreiterungskoeffizienten von ca. 6 – 7 % (Gl. 4.21 mit einem Temperaturexponenten von  $-0.67$ ).

Abb. 7.9 fasst die so ermittelten lokalen Verbreiterungskoeffizienten der CO P(26) –Linie auf der Basis des bereits beschriebenen Temperaturprofils (Abb. 7.8) zusammen.



**Abbild 7.9:** Lokale Verbreiterungskoeffizienten in der Flamme nach Gl. 4.31 für die Atmosphärenzusammensetzung 70 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 19 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ , 9 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 2 Vol.-%  $\text{CO}$  (■ 1 mm, ● 6 mm und ▲ 10 mm über der Brenneroberfläche).

### 7.4.3 Quantifizierung

Die absolute lokale CO-Konzentration ergibt sich nun bei Kenntnis der Verbreiterungskoeffizienten, der Temperatur, der Linienstärke und der Formfunktion nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 7.1, vgl. Kap. 8.1.1) aus der Intensitätsrekonstruktion. Abb. 7.10 und Abb. 7.11 fassen die Ergebnisse sowohl für das symmetrische als auch für das unsymmetrische Sinogramm (aber bei symmetrischem Temperaturprofil) zusammen, Abb. 7.12 zeigt die Differenz zwischen beiden Fällen. Innerhalb des untersuchten Flammenbereiches treten mit der Temperatur korrelierende Schwankungen der CO-Konzentration von 1 bis 2.5 Vol.-% auf, wobei der Maximalwert im heißen Ring in einer Höhe von ca. 10 mm über der Brenneroberfläche erreicht wird. Die mittlere CO-Konzentration im oberen Flammenbereich beträgt ca. 2.5 Vol.-%, was bei einem  $\text{CH}_4$ -Strom von 1.2 l/min auf einen Sauerstoffverbrauch von 2.25 l/min beziehungsweise einen Sauerstoffunterschuss von 0.15 l/min schließen lässt (vgl. Tab. 7.1 und 7.2).

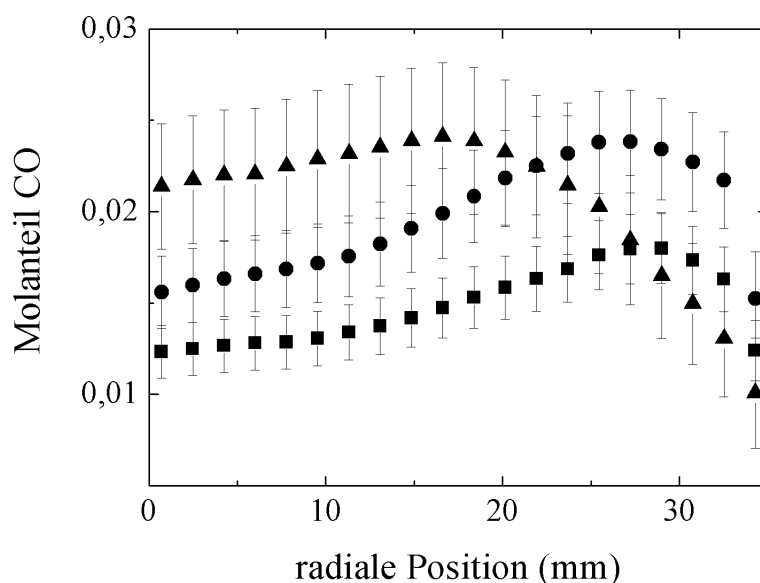
Tab. 7.3 fasst die für die untersuchte Flamme gezogenen Schlussfolgerungen zusammen. Das ermittelte Äquivalenzverhältnis der Verbrennung liegt bei 1.1. Dies entspricht nach



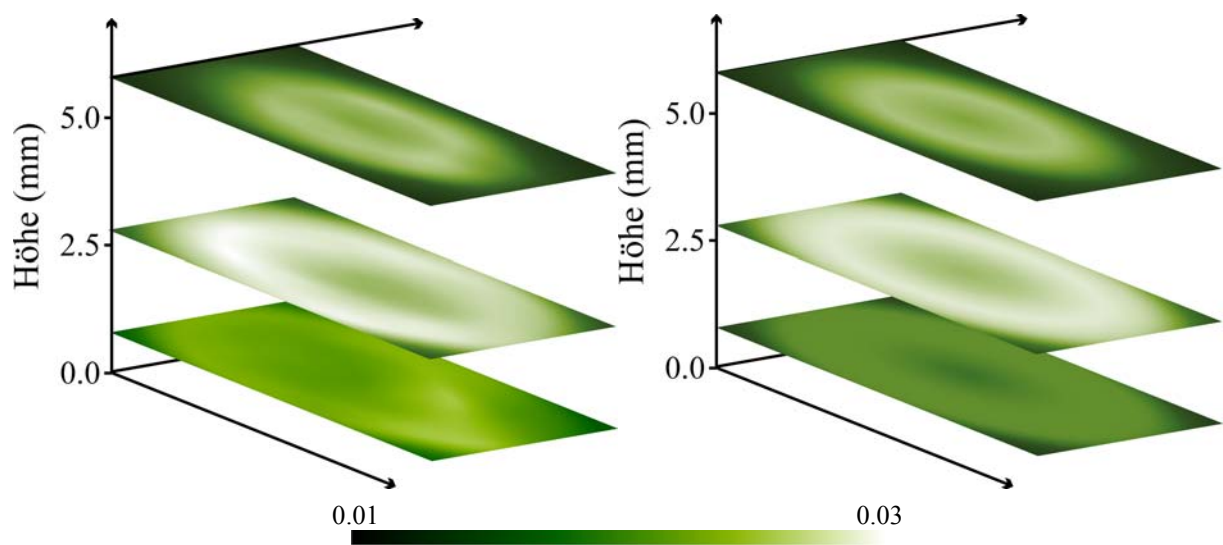
chemisch–kinetischen Modellierungen von Seshandri et al. einer Temperatur von ca. 1850 °C in der post–Verbrennungszone der Flamme [242], die bei Berücksichtigung des Messfehlers im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden konnte. Weiter bestätigen auch 2–Photonen–LIF–Untersuchungen an einer vergleichbaren CH<sub>4</sub>/Luft–McKenna–Flamme bei gleichem Äquivalenzverhältnis [108] den gefundenen Wert der CO–Konzentration im Abgas, was trotz des durch die Temperaturmessung bedingten Fehlers auf eine hohe Zuverlässigkeit des Verfahrens zur räumlich aufgelösten Detektion von Abgasspezies in laminaren Flammen schließen lässt.

**Tabelle 7.3:** Berechnete Abgaszusammensetzung und –menge für die CH<sub>4</sub>/Luft–Verbrennung bei einem CH<sub>4</sub>–Strom von 1.2 l/min und einer CO–Konzentration von 2.5 Vol.-% im Abgas.

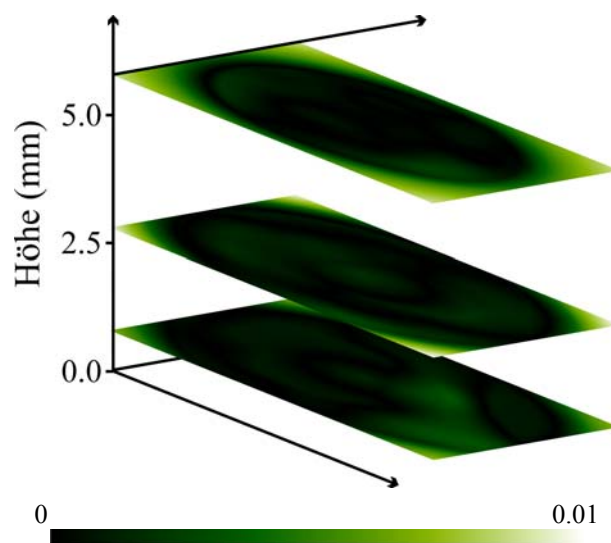
stöchiometrische Verbrennung CH <sub>4</sub> /Luft ([CH <sub>4</sub> ] <sub>B</sub> = 1.2 l/min, [N <sub>2</sub> ] <sub>B</sub> = 8.6 l/min, [O <sub>2</sub> ] <sub>B</sub> = 2.28 l/min)					
[CH <sub>4</sub> ] <sub>B</sub>	CH <sub>4</sub> + 1½ O <sub>2</sub> ↔ 2H <sub>2</sub> O + CO	[N <sub>2</sub> ] <sub>A</sub>	[H <sub>2</sub> O] <sub>A</sub>	[CO <sub>2</sub> ] <sub>A</sub>	[CO] <sub>A</sub>
0.1	CO + ½ O <sub>2</sub> ↔ CO <sub>2</sub>	0.70	0.20	0.075	0.025
1.2 l/min		8.5 l/min	2.4 l/min	0.9 l/min	0.3 l/min
Gesamtabgasmenge $A_G/t = 12.1$ l/min, $\Phi = 1.1$					



**Abbild 7.10:** Rekonstruierter Molanteil CO in der Flammenwurzel nach Gl. 7.1 (■ 1 mm, ● 6 mm und ▲ 10 mm über der Brennoberfläche).



**Abbild 7.11:** Dreidimensionale Darstellung der rekonstruierten CO-Konzentrationsverteilung in der Flammenwurzel (links: Rohdaten, rechts: symmetrisierte Sinogramme).



**Abbild 7.12:** Differenzbild der CO-Konzentrationsverteilung mit und ohne Symmetrisierung.

# 8 MIR–ABSORPTIONSSPEKTRO– SKOPIE AN GLASSCHMELZÖFEN

Im Anschluss an Referenzmessungen in einer Absorptionszelle (Kap. 6) sowie die tomographische Abbildung von Laborflammen (Kap. 7), die weitestgehend von grundlegendem Interesse waren und in kontrollierbarer Umgebung stattfanden, folgte der Schritt zu industriellen Bedingungen. An einem Erdgas/Luft-beheizten Schmelzaggregat eines Herstellers von Pressgläsern für die Automobilindustrie wurde eine Reihe von Absorptionsexperimenten durchgeführt, deren Ablauf und Ergebnisse Inhalt des folgenden Abschnittes sind. Zunächst sind dabei die experimentellen Randbedingungen weiter zu bewerten.

## 8.1 Randbedingungen

Der Übergang von Laborexperimenten zu Untersuchungen unter industriellen Bedingungen bedeutet einen sprunghaften Anstieg der Anforderungen, die an das Spektrometer zu stellen sind. Ein stabiles MIR–DFG–Signal sowie reproduzierbare Messergebnisse sind unter realen Rahmenbedingungen erwartungsgemäß deutlich schwieriger zu realisieren als in einer Laborumgebung. Im Vorfeld der Untersuchungen sind diese Randbedingungen nun im Hinblick auf folgende Punkte zu charakterisieren:

- (a) Welche Transmission weisen reale Ofenatmosphären auf? Ist es, vor allem angesichts des hohen Wassergehaltes der Atmosphäre überhaupt möglich, einzelne Absorptionslinien einer Minderheitsspezies selektiv zu detektieren?
- (b) Wie hoch ist die zu erwartende Strahlung der heißen Ofenwände, die zu einem großen Teil ebenfalls im mittleren infraroten Spektralbereich liegt? Überlagert diese das zu detektierende Signal so stark, dass eine Trennung nicht möglich ist?
- (c) Welchen Einfluss haben die unmittelbaren Umgebungsbedingungen, einerseits die Temperatur, andererseits die durch Brenner und Maschinen erzeugten Vibrationen auf die Stabilität des Lasersignals?

- (d) Wie wirken sich die zu erwartenden optischen Turbulenzen und die Streuung des Signals durch Stäube auf die Realisierbarkeit reproduzierbarer Messungen aus? Wie müssen diese Effekte gegebenenfalls kompensiert werden?

Die Beantwortung dieser Fragen ist Inhalt der folgenden Überlegungen und Voruntersuchungen.

### **8.1.1 Absorptionsspektrum realer Ofenatmosphären im mittleren Infrarot**

Zur Frage, ob die spektrale Transmission der Atmosphäre einer realen Glasschmelzwanne im mittleren Infrarot ausreicht, um einzelne Absorptionslinien selektieren zu können, ist das zu erwartende Absorptionsspektrum hinzu zu ziehen.

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich um 4.5 bis 5.5  $\mu\text{m}$  wird im Wesentlichen durch Wasser- und Kohlenstoffmonoxidmoleküle bestimmt. Eine geringere Rolle spielen außerdem Kohlenstoffdioxid sowie Stickstoffmonoxid (vgl. Kap. 4).

Atmosphären, wie sie in gas- oder ölbefeuerten Glasschmelzöfen auftreten, weisen typischerweise sehr hohe Wassergehalte auf. Noch höher ist der Wassergehalt in Erdgas/Sauerstoff-beheizten Glasschmelzwannen. Sollen nun Minderheitenspezies wie CO oder NO in diesen Atmosphären absorptionspektroskopisch bestimmt werden, so ist die Kenntnis der theoretischen Absorptionseigenschaften der Atmosphäre grundlegend. Es müssen Wellenlängenbereiche gefunden werden, in denen sich die zu detektierenden Absorptionslinien einerseits deutlich von der zu erwartenden Untergrundabsorption (verursacht vornehmlich durch die Wassermoleküle) abheben, gleichzeitig aber eine zur Auswertung der Linienprofile ausreichende Resttransmission zulassen.

Folgende Kriterien wurden für eine zur Detektion in Betracht kommende Absorptionslinie aufgestellt:

- (a) Die Gesamtabsorption bei der zugehörigen Resonanzfrequenz über die zu untersuchende Messstrecke ist kleiner 100 %, das heißt, es gibt eine Resttransmission im Prozentbereich,
- (b) der Abstand zur Resonanzfrequenz benachbarter Linien, deren Linienstärke in der gleichen oder einer höheren Größenordnung liegt, ist mindestens so groß wie die Summe der Halbwertsbreiten beider Linien,

- (c) die Absorption durch die betrachtete Linie muss deutlich (min. zweimal) höher sein als die durch Überlagerung der Flanken benachbarter Linien vorhandene „Untergrundabsorption“ und
- (d) das Spektrometer ist um die Resonanzfrequenz der Linie über einen Bereich von mindestens vierfacher Halbwertsbreite kontinuierlich durchstimmbar.

Die Prüfung dieser Kriterien erfolgt durch Simulation der in einer typischen Ofenatmosphäre zu erwartenden Absorptionskoeffizienten und des zugehörigen spektralen Absorptionsprofils wie im Folgenden beschrieben.

Der Absorptionskoeffizient  $a(\nu)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ist eine phänomenologische Größe, die die Ausbreitung des Lichtes mit der Intensität  $I$  und der Wellenlänge  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Richtung  $x$  beschreibt:

$$a(\nu) = -\frac{1}{I(\nu)} \cdot \frac{dI(\nu)}{dx} \quad (8.1)$$

Für die Absorption in einem Volumen mit der Moleküldichte  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) bei einem Druck  $p = 1$  bar gilt

$$a(\nu) = n \cdot S_{ij} \cdot \varphi(\nu) \quad (8.2)$$

wobei  $S_{ij}$  ( $\text{cm}^{-1} / \text{cm}^2$ ) die Linienstärke des Überganges  $i \rightarrow j$  ist und  $\varphi$  ( $\text{cm}$ ) die Linienform beschreibt (Lambert–Beersches Gesetz).

Näherungsweise kann für die Linienform in Abhängigkeit vom Verhältnis der Lorentz- und der Gaußbreite des Profils angenommen werden, dass für

$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} > 2.0$  ein Lorentzprofil vorliegt, für

$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} < 0.01$  ein Gaußprofil und für

$0.01 < \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} < 2.0$  ein Voigtprofil.

Die Linienformfunktion  $\varphi$  ist dann

$$\varphi_L(\nu) = \frac{\Delta\nu_L}{\pi [(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2]} \quad (8.3)$$

für ein Lorentzprofil,

$$\varphi_G(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2 / \pi} \cdot \exp[-\ln 2 \{(\nu - \nu_0) / \Delta \nu_G\}^2]}{\Delta \nu_G} \quad (8.4)$$

für ein Gaußprofil und

$$\varphi_V(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi_G(\nu - \nu') \cdot \varphi_L(\nu')] d\nu' \quad (8.5)$$

für ein Voigtprofil mit den Linienbreiten  $\Delta \nu_{G/L/V}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Auch bei Temperaturen wie sie in Glasschmelzöfen vorliegen ist die Kollisionsverbreiterung zwar dominant über die Dopplerverbreiterung, im vorliegenden Fall liegt das Breitenverhältnis allerdings zwischen 1 und 2, weshalb für die Simulation von einem Voigtprofil auszugehen ist.

Die temperaturabhängigen Linienstärken der Rotations–Vibrationsübergänge aller relevanten Gasspezies können der HITRAN–Datenbank entnommen werden [128]. Für die Berechnung des Verbreiterungskoeffizienten der Linien nach Gl. 4.31 wird näherungsweise von der atmosphärischen Zusammensetzung 70 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 10 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 20 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  sowie einer über die Messstrecke konstanten Temperatur ausgegangen. Diese Vereinfachung ist insofern zulässig, als dass eine Berücksichtigung der realen Ofenatmosphäre die simulierte Halbwertsbreite nur im unteren einstelligen Prozentbereich verändern würde.

Aus Gl. 8.2 kann nun der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient für einen Übergang ermittelt werden.

Werden alle Absorptionslinien  $j$  aller beteiligten Spezies  $i$  berücksichtigt, ist der spektrale Absorptionskoeffizient die Summe aller Einzellinien:

$$a_{\text{ges}}(\nu) = \sum_i \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} a_{ij}(\nu) d\nu. \quad (8.6)$$

Das Absorptionsspektrum  $K(\nu)$  ergibt sich nun aus dem Lambert–Beerschen Gesetz

$$K(\nu) = \exp(-a_{\text{ges}}(\nu) \cdot d). \quad (8.7)$$

Tab. 8.1 gibt die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre an, die der Simulation des Absorptionsspektrums aus den Einzellinien aller beteiligter Spezies zugrunde gelegt wurde [244]. Es handelt sich bei dem betrachteten Aggregat um eine Erdgas/Luft befeuerte Rekuperatorwanne mit elektrischer Zusatzheizung (FlexMelter®) zur Herstellung von

Pressglas (weiß) mit einer Kapazität von 11.5 t/d. Die für die Berechnungen angenommene konstante Temperatur entlang des Absorptionsweges beträgt 1500 °C.

**Tabelle 8.1:** *Angenommene Atmosphärenzusammensetzung in einem FlexMelter® Aggregat bei 1500°C. Rest: N<sub>2</sub>, Spuren [244].*

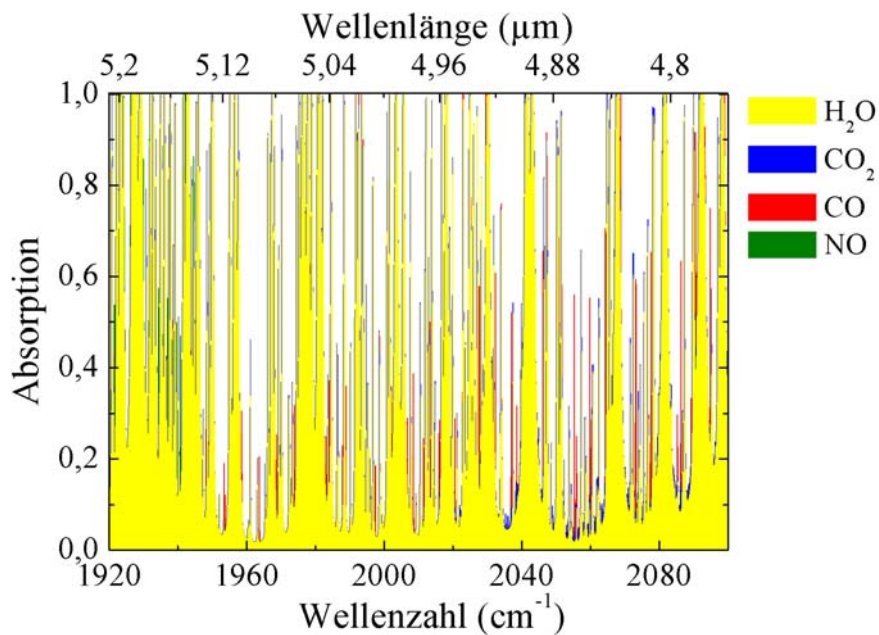
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO	CO
Vol.-%	1.2	13.2	0.03	19.9	0.07	0.04
[g/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub> ]	17.1	259	0.80	160	1.00	0.50
[g/m <sup>3</sup> <sub>1425°C</sub> ]	2.75	41.7	0.13	25.7	0.16	0.08
[cm <sup>-3</sup> <sub>1425°C</sub> ]	$5.17 \cdot 10^{16}$	$5.71 \cdot 10^{17}$	$1.22 \cdot 10^{15}$	$8.61 \cdot 10^{17}$	$3.21 \cdot 10^{15}$	$1.72 \cdot 10^{15}$

Abb. 8.1 zeigt das so berechnete Absorptionsspektrum (Absorptionsweg  $d = 2$  m) von 4.7 bis 5.2 µm Wellenlänge. Der hohe Wassergehalt im Absorptionsraum resultiert in einer nahezu kontinuierlichen Untergrundabsorption im Bereich von 5 % bis an einigen Stellen über 20 %. In der unmittelbaren Umgebung starker Wasserlinien kann er sogar deutlich höher sein. Unter den anderen Hauptbestandteilen der Atmosphäre (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) zeigt im hier relevanten Spektralbereich lediglich CO<sub>2</sub> nennenswerte Absorption, die allerdings aufgrund der um etwa eine oder mehrere Größenordnungen schwächeren Linienstärken die Detektierbarkeit der starken CO– und NO–Linien nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Entscheidend ist also die Absorption durch Wasser. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass es aber durchaus eine Reihe von CO– und NO–Absorptionslinien gibt, die die oben angegebenen Kriterien erfüllen (z. B. CO P(26), NO R(18), NO R(20), Abb. 8.2 und 8.3) und somit zur Detektion dieser Spezies im Ofenraum verwendet werden können. Tab. 8.2 zeigt beispielhaft Absorptionskoeffizienten und die daraus resultierende Absorption einiger selektierbarer CO–Linien.

Eine solche Simulation kann in der beschriebenen Weise auch auf andere Spektralbereiche, in denen beispielsweise SO<sub>2</sub>, HCl, HF oder Alkalidämpfe detektierbar sind, übertragen werden.

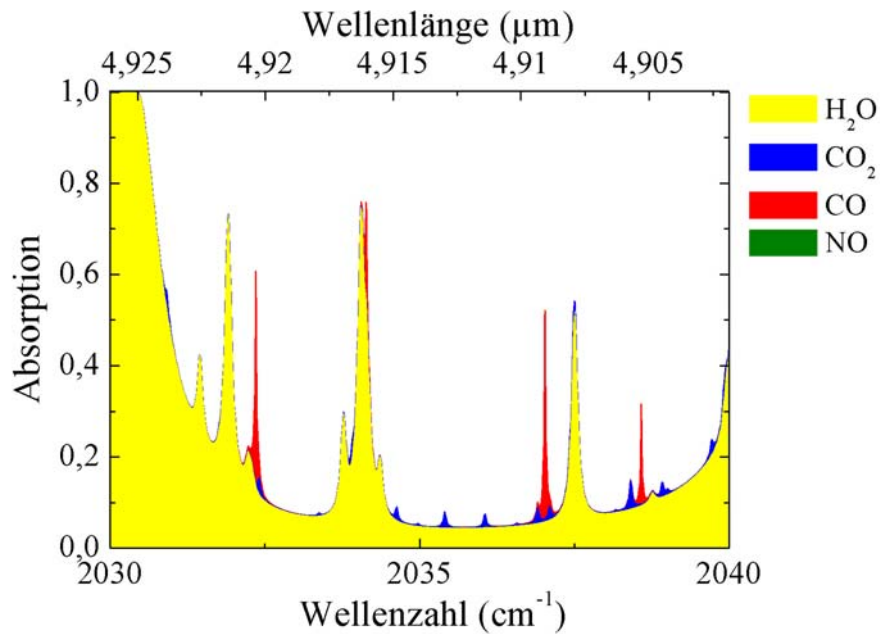
**Tabelle 8.2:** Absorptionskoeffizienten  $a$  einiger CO–Linien bei einer Konzentration von  $= 500 \text{ mg/m}^3$  ( $T=296 \text{ K}$ , Absorptionslänge  $l$ )

Linie / Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Linienstärke ( $\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$ )	$a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorption		
			$l=10 \text{ cm}$	$l=100 \text{ cm}$	$l=500 \text{ cm}$
CO / 2032.353	3.280E-21	2.85E-4	0.3 %	2.8 %	13 %
CO / 2059.915	3.531E-20	2.77E-3	2.8 %	16 %	75 %
CO / 2115.629	3.789E-19	2.37E-2	21 %	91 %	100 %
CO / 2150.856	1.826E-19	9.59E-3	9 %	62 %	100 %
CO / 2172.759	4.461E-19	2.84E-2	25 %	94 %	100 %
CO / 2199.931	1.625E-19	1.17E-2	11 %	69 %	100 %
CO / 4231.685	2.882E-21	2.20E-4	0.2 %	2.2 %	10 %
CO / 4288.290	3.602E-21	2.29E-4	0.2 %	2.3 %	11 %

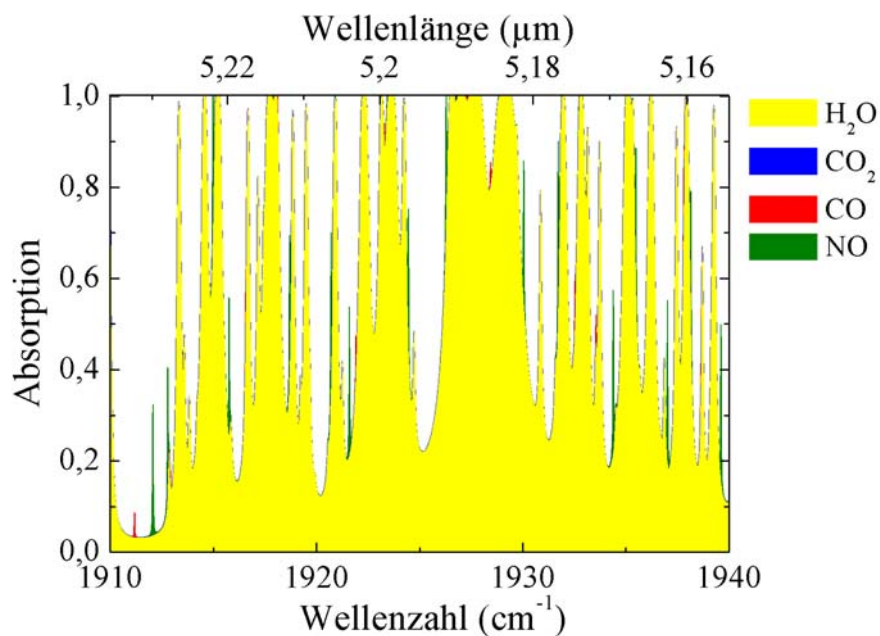


**Abbild 8.1:** Simuliertes Absorptionsspektrum der Atmosphäre des betrachteten Schmelzaggregats (Tab. 8.1). Trotz der erwartungsgemäß hohen Untergrundabsorption durch Wassermoleküle können in bestimmten Wellenlängenbereichen einzelne Linien von CO, NO und CO<sub>2</sub> selektiert werden (Absorptionsweg: 200 cm).





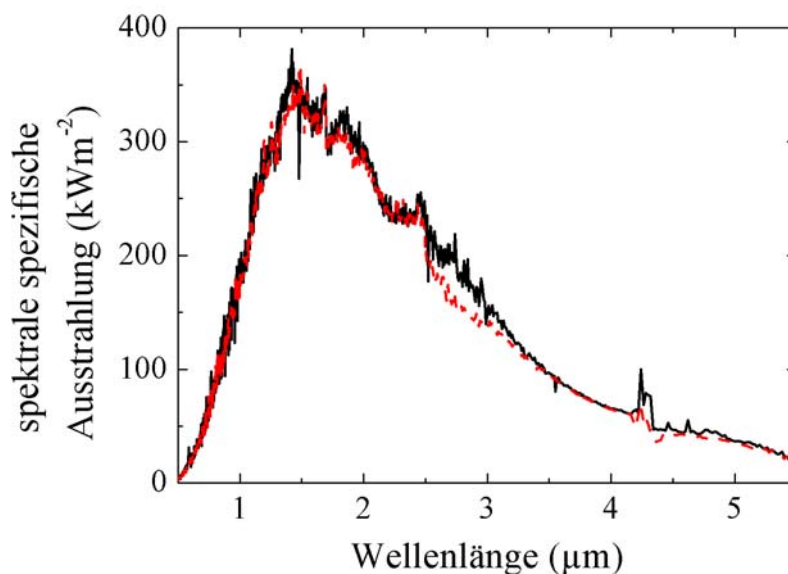
**Abbild 8.2:** Ausschnitt aus Abb. 8.1. Die CO P(26) –Linie bei  $2032.353\text{ cm}^{-1}$  kann zur selektiven Detektion von CO verwendet werden, während die P(25) –Linie bei  $2037.025\text{ cm}^{-1}$  und die P(19)–Linie bei  $2038.582\text{ cm}^{-1}$  möglicherweise simultan detektierbar sind und so prinzipiell eine Temperaturmessung ermöglichen sollten.



**Abbild 8.3:** Ausschnitt aus Abb. 8.1. Zur selektiven Detektion von NO stehen eine Reihe von Linien zur Verfügung, so z. B. die NO (R10) bei  $1912.794\text{ cm}^{-1}$  oder die NO (R14) bei  $1923.523\text{ cm}^{-1}$ . Die simultane Detektion mehrerer NO–Linien ist in diesem Wellenlängenbereich prinzipiell möglich.

### 8.1.2 Untergrundstrahlung in realen Öfen

Die zweite zu beantwortende Frage ist die nach der Untergrund- beziehungsweise Wärmestrahlung des Ofens. Die Emissionscharakteristik der Ofenwandung und der Schmelzeoberfläche bei Temperaturen um 1500 °C entspricht in erster Näherung der eines grauen Strahlers mit einer hohen Intensität über den gesamten MIR-Spektralbereich. Die spezifische Ausstrahlung ist dabei nach Stefan-Boltzmann proportional zu  $T^4$  mit der Stefan-Boltzmann-Konstante von  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$  und dem spektralen Emissionsgrad. Die Wellenlänge der maximalen Emission verhält sich dabei nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz umgekehrt proportional zur Temperatur mit dem Proportionalitätsfaktor 2896  $\mu\text{mK}$ . Bei 1500 °C liegt das Emissionsmaximum also bei ca. 1.6  $\mu\text{m}$  Wellenlänge und fällt bis 5  $\mu\text{m}$  auf ca. 50  $\text{kWm}^{-2}$  ab. Abb. 8.4 zeigt beispielhaft ein im Rahmen eines von der HVG durchgeführten Projektes aufgenommenes Emissionsspektrum einer Erdgas/Luft-beheizten Behälterglaswanne <sup>Anm. 3)</sup>.



**Abbild 8.4:** *Spektrale spezifische Ausstrahlung einer U-Flammenwanne zur Herstellung von grünem Behälterglas, Blick in Richtung Doghouse (rot: Feuer links, schwarz: Feuer rechts, [245]).* <sup>Anm. 3)</sup>

---

<sup>Anm. 3)</sup> HVG-GWI/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 80 ZN im Sonderprogramm ZUTECH „Verbesserung des Wärmeeintrages in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brenneinstellungen zur Steigerung der Glasqualität“, 2001 – 2003, Daten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Herrn Fleischmann, HVG.

### **8.1.3 Klima und Vibrationen**

Aus den vorangegangenen Kapiteln wurde deutlich, dass das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Messverfahren hohe Anforderungen sowohl an die thermische als auch an die mechanische Stabilität des Systems stellt. Einerseits bewirken schon kleine Änderungen der Temperatur der Pump- oder Signaldioden enorme Änderungen der MIR-Intensität. Andererseits können zu hohe Umgebungstemperaturen die Differenzfrequenzerzeugung durch Destabilisierung der Elektronik gänzlich unmöglich machen. Zudem stören Vibrationen, die auf die passiven Optiken sowie auf den NLO-Kristall übertragen werden, insbesondere die Überlappung der Profile der Eingangsstrahlen und ihre Phasenanpassung, was ebenfalls zu einem starken oder sogar vollständigen Leistungsverlust der DFG-Strahlung führt. In ähnlichem Maße sensibel ist auch der verwendete InSb-Detektor. Nicht zuletzt folgt schließlich auch die Anfälligkeit der peripheren Elektronik gegen hohe Temperaturen, trockene, sehr staubhaltige Luft sowie die allgemein raue Umgebung im Produktionsbereich eines Glasherstellers.

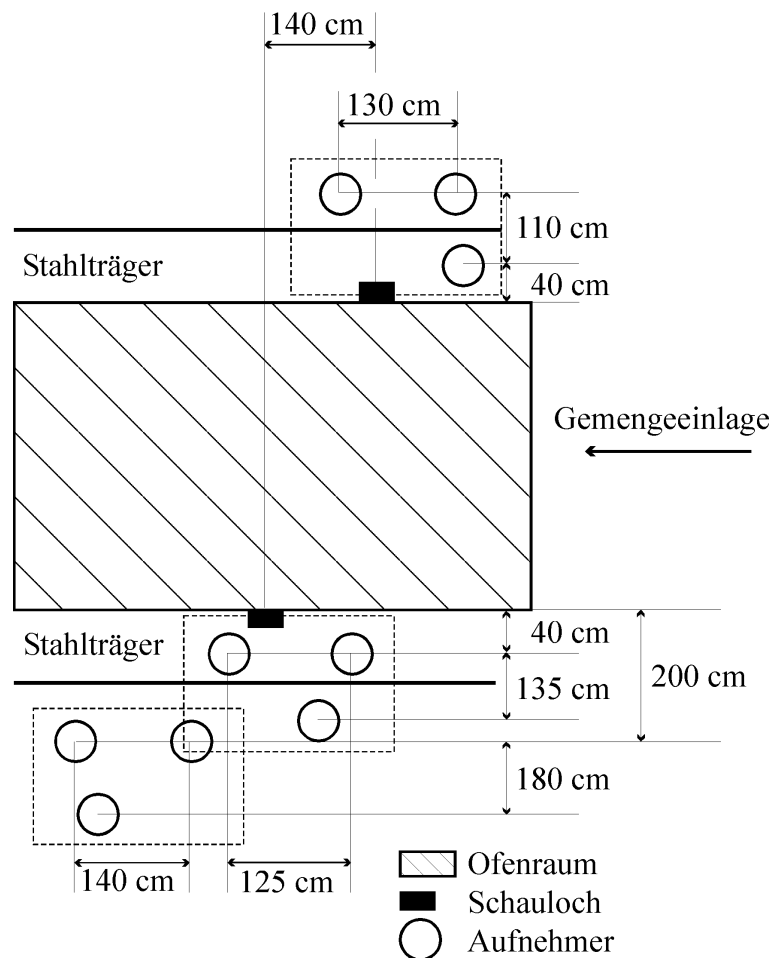
#### **Umgebungstemperatur**

Die Umgebungstemperatur in 1 m Entfernung vom Schmelzofen betrug ca. 40 °C, gemessen in einer Höhe von 20 cm über dem Hallenboden. Mit zunehmender Nähe stieg sie bis in den Bereich um 70 °C unmittelbar am Ofen an. Tägliche Schwankungen in Ofennähe lagen bei geschlossenen Hallentoren im Bereich einiger Kelvin und wurden in zunehmender Entfernung zum Ofen höher. Im Inneren einer wassergekühlten 75x75x30 cm<sup>3</sup> – Aluminiumbox (Wandstärke 5 mm, geschlossen bis auf ein 5x10 cm<sup>2</sup> Sicht- und Versorgungsfenster, Kühlwassertemperatur ca. 12 °C, 50 l/h, 20 cm vom Ofen entfernt) konnte die Temperatur stabil auf  $28 \pm 1$  °C gesenkt werden. Um Kondensation von Wasser aus der Umgebungsluft innerhalb der Box zu vermeiden, befanden sich die Cu-Kühlschlangen auf der Außenseite. Die Box wurde später für das DFG-System verwendet.

#### **Erschütterungsmessungen in der Ofenhalle**

Zur Charakterisierung der mechanischen Vibrationen am Ort der späteren Messungen und zur Auswahl eines geeigneten Standortes für das Lasersystem wurden in der Umgebung des Ofens Erschütterungsmessungen durchgeführt. Als Sensor wurde ein triaxialer Seismometer (Mark II 4L-3D) mit drei Aufnehmern verwendet. Die Signalaufzeichnung erfolgte mit einem Seismograph (Strataview, Geometrics). Abb. 8.5 zeigt die Positionen der Seismometergruppe.

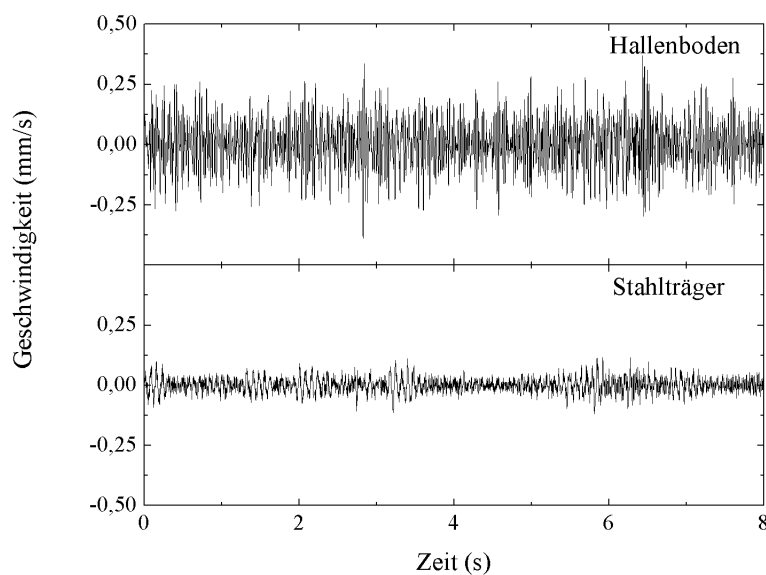
Sie befinden sich jeweils in der Nähe der zur Verfügung stehenden Schaulöcher im Ofen auf beiden Ofenseiten, entweder auf dem Hallenboden oder auf den Stahlträgern des Ofens. Die Halle ist unterkellert, das Ofenfundament liegt im Kellerboden. An jeder Position wurden vier Messungen mit drei Aufnehmern durchgeführt. Eine Messung erfolgte über eine Messzeit von acht Sekunden, das Abtastintervall betrug eine Millisekunde. Die Seismometer wurden so zum Ofen ausgerichtet, dass die horizontale Parallelkomponente ( $x$ ) zum Ofen hin zeigt und die zweite Horizontalkomponente ( $y$ ) senkrecht dazu steht. Die vertikale Komponente ( $z$ ) zeigt senkrecht nach unten.



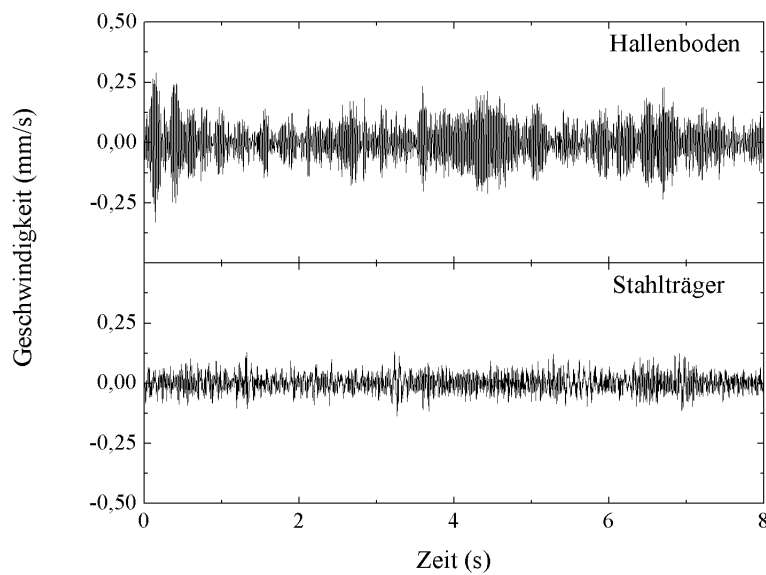
**Abbild 8.5:** Aufnehmerpositionen während der Erschütterungsmessungen in der Umgebung des Schmelzaggregats. Drei der insgesamt neun Messpunkte befinden sich auf den im Keller der Ofenhalle abgestützten Stahlträgern des eigentlichen Ofens, die verbleibenden sechs auf der Ofenebene.

Die Abb. 8.6–7 zeigen die gemittelten Ergebnisse aus jeweils zwölf 8–Sekunden–Erschütterungsmessungen auf dem Hallenboden in 150 bis 200 cm Entfernung vom Ofen sowie auf den Stahlträgern des Ofens (Abb. 8.7:  $z$ –Komponente, Abb. 8.8:  $xy$ –Komponente). Zwischen den einzelnen Messungen in unterschiedlichen Entfernungen sowie auf unterschiedlicher Ofenseite waren keine relevanten Abweichungen feststellbar. Deutlich wird aber sowohl im  $z$ –Bild als auch im  $xy$ –Bild der Unterschied zwischen Hallenboden und Stahlträger, dessen Schwingungsamplitude in allen Richtungen etwa fünffach niedriger ist.

Auf dem Hallenboden befinden sich zum Einen mehrere Ventilatoren, Kompressoren und Brenneraggregate als die Ursache hochfrequenter Schwingungen insbesondere in  $z$ –Richtung. Hinzu kommen zum Anderen je nach Ofenseite zwei beziehungsweise eine Pressmaschine zur Formgebung. Die von diesen erzeugten niederfrequenten Schwingungen hoher Intensität, deren Frequenz dem Arbeitstakt der Maschinen entspricht, sind insbesondere auf dem  $xy$ –Bild zu erkennen. Auf die im Gebäudefundament verankerten Ofenträger werden die Hallenschwingungen nur über wenige Kontakte übertragen.



**Abbild 8.6:** Erschütterungsmessungen am Schmelzaggregat ( $z$ –Komponente, oben: auf dem Hallenboden gemessen, unten: auf dem Stahlträger des Ofens gemessen).

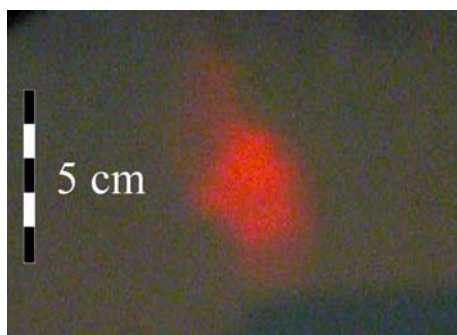


**Abbild 8.7:** *Erschütterungsmessungen am Schmelzaggregat (xy-Komponente, oben: auf dem Hallenboden gemessen, unten: auf dem Stahlträger des Ofens gemessen).*

Insbesondere die niederfrequenten Schwingungen dürften sich somit störend auf das DFG-Signal auswirken, allerdings kann ihr Einfluss durch Positionierung des Systems auf den Stahlträgern des Ofens deutlich abgeschwächt werden.

#### 8.1.4 Optische Turbulenzen und Stäube

Abb. 8.8 deutet eines der schwierigsten Probleme, die die Absorptionsspektroskopie im MIR erschweren, an. Passiert ein Laserstrahl einen Glasschmelzofen, so kommt es einerseits zu einer deutlichen Strahlaufweitung, andererseits „flackert“ der Strahl auf der Detektorfläche. Am roten Pilotstrahl wurden nach einer Ofenstrecke von ca. 3 m flackernde Ablenkungen im cm-Bereich beobachtet, die in der kalten Umgebungsatmosphäre nicht auftreten. Ein derart instabiles Signal ist für die Spektroskopie des Ofenraumes kaum verwendbar.



**Abbild 8.8:** *Aufweitung des Signallaserstrahls durch optische Turbulenzen im Offenraum. Der Strahldurchmesser wird abhängig von der Länge des Absorptionsweges und der vorgenommenen Fokussierung ca. 10fach vergrößert. Gleichzeitig verliert das Profil sowohl seine Symmetrie als auch seine zeitliche Konstanz.*

Die Ursache für den beschriebenen Effekt sind verschiedene Arten von Turbulenzen, die zu instationären Brechungsindizes und Streuungen im Absorptionsraum führen. Dies spielt insbesondere in der Meteorologie, z. B. bei LIDAR-Messungen, eine wichtige Rolle und lässt sich beobachten an flackernden Sternen oder flimmernder Luft über aufgeheizten Flächen.

Bekanntermaßen ist der Brechungsindex von Luft und anderen Gasen abhängig von der Temperatur. Die verfügbaren Modelle, die diese Abhängigkeit beschreiben, insbesondere die Edlén- [246] und die Ciddor-Gleichung [247], wurden zwar in den vergangenen Jahren immer wieder diskutiert (z. B. [248, 249]), werden aber inzwischen umfassend angewendet. Liegen in einem Medium also lokale Temperaturschwankungen vor, so führt das zu zeitlichen und lokalen Änderungen des Brechungsverhaltens durchtretenden Lichts.

Allgemein betrachtet nimmt die Brechzahl von Gasen mit der Temperatur ab. Gleichzeitig wird der Betrag dieses Gradienten mit zunehmender Wellenlänge kleiner, was erwarten lässt, dass sich die Turbulenzen im mittleren Infrarot weniger stark auswirken als im sichtbaren Spektralbereich.

Neben thermischen Turbulenzen ist auch der Einfluss von Stäuben und Staubströmen auf die Strahlform zu beachten. Insbesondere im Bereich der Gemengeeinlage, in den Abgaskanälen sowie an Schaulöchern können diese zu einer turbulenten Streuung des Signals mit den thermischen Effekten vergleichbaren Wirkungen führen.

Beide Einflüsse, Staubströmungen und Temperatorturbulenzen, sind experimentelle Gegebenheiten, die nicht beeinflusst werden können. Ihre Wirkung kann jedoch begrenzt werden, indem das Licht möglichst nahe am Ofenausgang mit einem Hohlspiegel und/oder

einer geeigneten Linse aufgefangen und nachfokussiert wird. Der Linsendurchmesser ist dann so groß zu wählen, dass auch maximale Ablenkungen erfasst werden.

Weiter sollte der Aufweitungseffekt weniger deutlich ausfallen, wenn die Messungen nicht unmittelbar durch turbulente Flammen oder stark strömende Bereiche der Ofenatmosphäre verlaufen.

## **8.2 Experimenteller Aufbau**

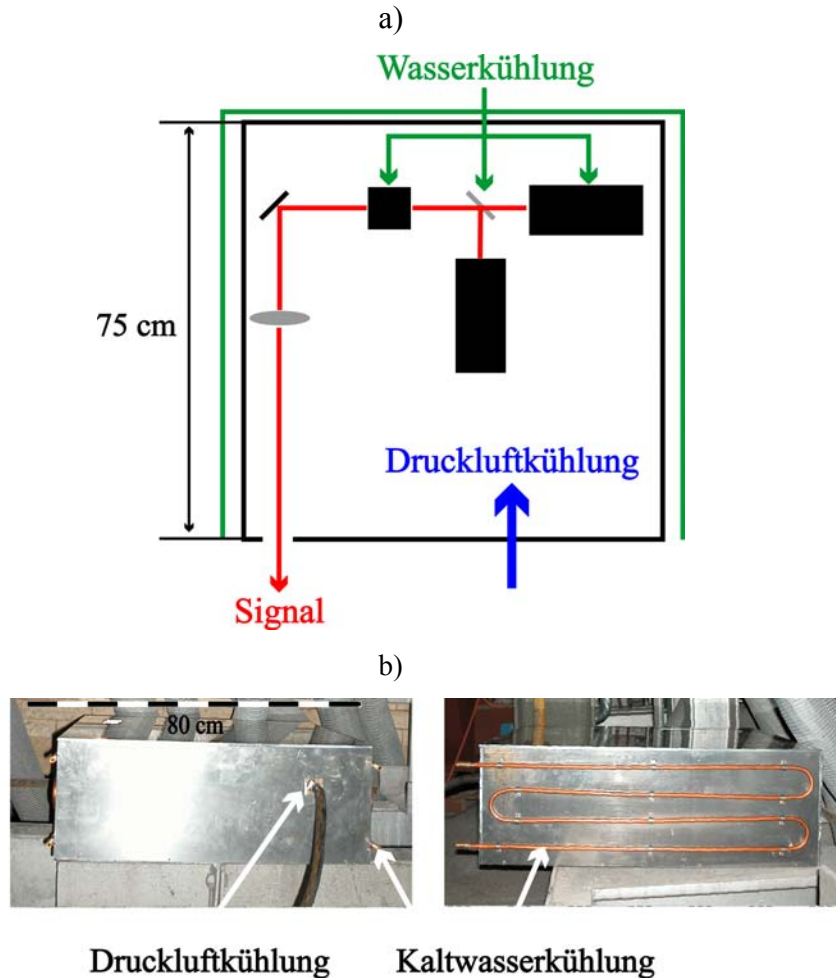
Der prinzipielle Aufbau des MIR–DFG–Spektrometers zur Durchführung von Absorptionsexperimenten in industrieller Umgebung entspricht dem in Kap. 5.2 beschriebenen. Zur Detektion von Kohlenmonoxid wurden die Systemparameter Kristalltemperatur sowie Lasertemperatur und Injektionsstrom auf die CO P(28) – Linie optimiert (vgl. Tab. 6.1). Detektor und Laserquelle befinden sich in zwei voneinander unabhängigen Aluminiumboxen.

### **8.2.1 Lasersystem**

Abb. 8.9 a) zeigt den Aufbau der Quellenbox mit den beiden Diodenlasern, deren Signale mittels eines Strahlteilers überlagert wurden. Die Strahlformung der elliptischen Profile in rotationssymmetrische Gaußprofile erfolgte wie bereits beschrieben über einen Kollimator und einen Anamorphot. Die Temperatur im Inneren der Box wurde durch externe 8 mm – Cu–Kühlschleifen (Wasser, 12 °C, je ca. 350 cm in vier horizontalen Linien auf zwei gegenüberliegenden Seiten, ca. 50 l/h) sowie eine Druckluftkühlung bei ca. 28 °C stabilisiert (Abb. 8.9 b)). Damit konnte die Kristalltemperatur über einen Heizdraht auf die zur Phasenanpassung nötige Temperatur von 30.6 °C geregelt werden (Tab. 6.1). Die Stabilisierung der Diodentemperatur erfolgte wiederum mittels Peltierelementen. Eine CaF<sub>2</sub>–Linse (100 mm Brennweite, Ø 20 mm) in der Box diente nach Umlenkung des Signals über einen Spiegel zur Parallelisierung des DFG–Strahls.

Um transportbedingte Fehler zu vermeiden, wurden alle Feineinstellungen einschließlich der Justierung der Optiken vor Ort durchgeführt. Der Systemtest erfolgte nach abgeschlossener Positionierung der Laserquelle an der finalen Position auf dem Ofenträger durch Detektion einer CO P(28) – Referenzlinie in einer Absorptionszelle (vgl. Kap. 6).





**Abbild 8.9:** Aluminiumbox mit Lasersystem, luft- und wassergekühlt,  $75 \times 75 \times 30 \text{ cm}^3$  (a) schematisch, b) wie eingesetzt).

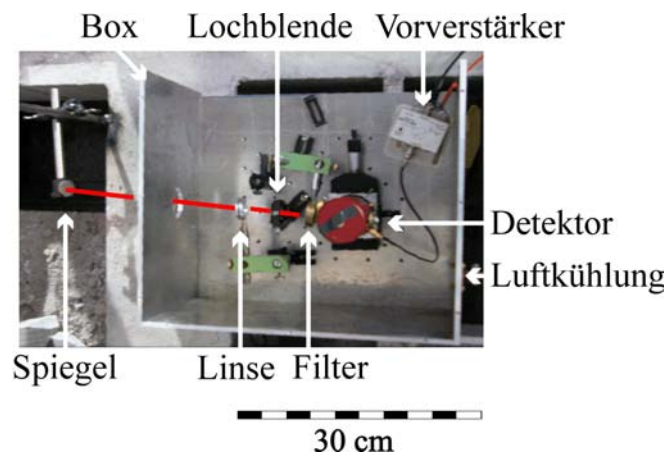
Die an den Signallaser gelegte Spannungsrampe von 5 Volt entspricht einem Scanbereich des DFG-Signals von ca.  $6 \text{ cm}^{-1}$  um die Resonanzfrequenz der CO P(28) – Linie bei  $2022.9 \text{ cm}^{-1}$ .

### 8.2.2 Detektor

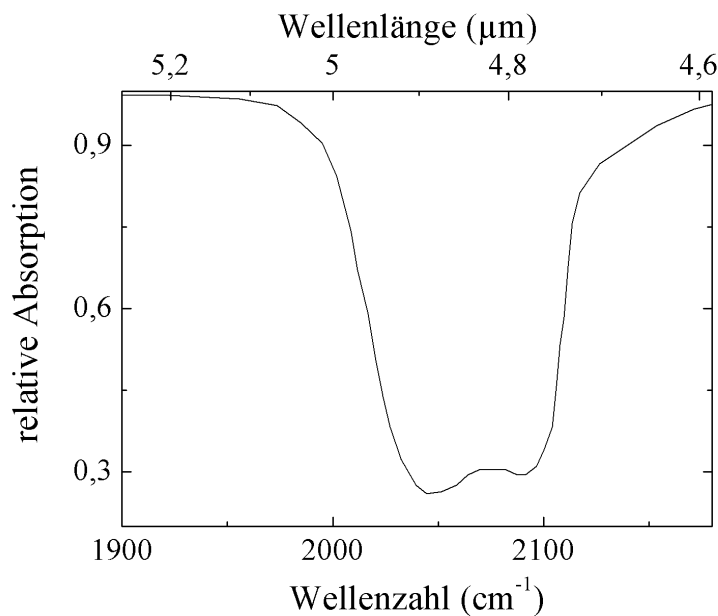
Den Aufbau der Detektorbox ( $50 \times 40 \times 40 \text{ cm}^3$ ) zeigt Abb. 8.10. Da die eigentliche Kühlung des Detektors mit flüssigem Stickstoff erfolgte, diente die Box hier vornehmlich zum Schutz des Systems vor äußeren Einflüssen.

Das Signal trifft durch die Eintrittsöffnung der Box ( $\varnothing 50 \text{ mm}$ ) auf eine  $\text{CaF}_2$ -Linse (Brennweite 100 mm,  $\varnothing 50 \text{ mm}$ ), über die es weiter auf den Detektor fokussiert wird. Eine Lochblende und ein Bandpassfilter (Charakteristik in Abb. 8.11) dienen zum Abblocken

diffuser Wärmestrahlung. Zur Feinjustierung des Detektors wird ein drehbarer  $xyz$ -Manipulator verwendet. Die korrekte Abbildung des fluktuierenden Strahlprofils auf die Detektorfläche von  $1\text{ mm}^2$  ist von entscheidender Bedeutung für die Messung und neben der Stabilisierung des DFG-Signals das wichtigste Ausscheidungskriterium für die Machbarkeit. Um diese zu ermöglichen, ist auch die Detektorbox auf einem schwingungsfreien oder schwingungsarmen Untergrund zu positionieren, im vorliegenden Fall ebenfalls auf den Ofenträgern.



**Abbild 8.10:** Detektorsystem für den Einsatz in industrieller Umgebung. Optik, Detektor und Vorverstärker befinden sich in einer geschlossenen, druckluftgeköhlten Aluminiumbox (auf dem Abbild geöffnet). Das Lasersignal wird über einen externen Spiegel auf die Detektorfläche gelenkt.



**Abbild 8.11:** Kennlinie des eingesetzten Bandpassfilters (Bandmitte  $4.875\text{ }\mu\text{m}$ ,  $HW\ 0.216\text{ }\mu\text{m}$ , [204]).

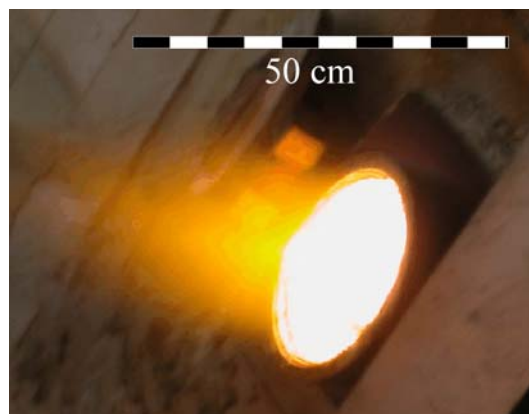
### 8.2.3 Steuerung und Regelung

Mit Ausnahme des Signalvorverstärkers befand sich die Elektronik zur Steuerung und Regelung sowie zur Datenerfassung außerhalb der Aluminiumboxen auf einem Messtisch in ca. 2 m Entfernung vom Schmelzofen.

### 8.2.4 Strahlführung

Die Grobeinstellung des Strahlenganges durch den Ofen beziehungsweise den Rekuperatorkanal wurde mit Hilfe eines grünen HeNe–Pilotlasers in dem späteren Messweg entgegengesetzter Richtung durchgeführt. In den so definierten Weg durch den Ofen wurde dann der rote Signallaser des DFG–Systems über am Ofen positionierte Spiegel eingelenkt. Abb. 8.12 zeigt eines der verwendeten Schaulöcher am Ofen. Deutlich sichtbar sind die Ausflammungen bis in eine Entfernung von ca. 40 cm, die bezüglich der Positionen der Spiegel einen Kompromiss erfordern aus einerseits möglichst kurzem Weg außerhalb des Ofens und andererseits der Verhinderung von Kondensation und Staub– oder Rußablagerung auf dem Spiegel oder sogar seiner thermischen Zerstörung. Der Einsatz von Schutzfenstern war jedoch nicht notwendig.

Die Spiegel am Ein– und Austrittsloch befinden sich in ca. 50 cm Entfernung zum Ofen. Sie lenken das Licht nach unten, wo es auf je einen weiteren Spiegel trifft, der schließlich auf den Detektor beziehungsweise die Laserquelle justiert ist. Über Mikrometerschrauben an den Spiegeln konnten diese verkippt werden, was eine weitere Feinkorrektur des Strahlengangs erlaubt.



**Abbild 8.12:** Für die Absorptionsexperimente verwendetes Schauloch im Ofen.

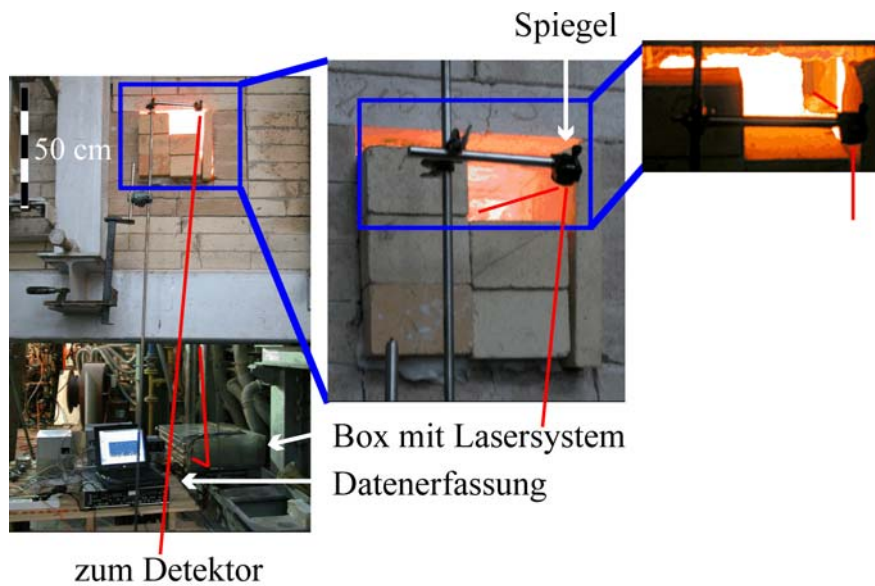
Die Untersuchungen wurden an zwei Stellen des Ofens durchgeführt:

**a)** *direkt durch den Oberofen in einer Höhe von ca. 30 cm über dem Glasspiegel, wie in Abb. 8.13 gezeigt. Der Absorptionsweg durch den heißen Ofen (ca. 1500 °C) beträgt in diesem Fall etwa 380 cm, der Weg von der Laserquelle zum Eintrittsschauloch sowie weiter vom Austrittsloch zum Detektor weitere 420 cm in der kalten Umgebungsatmosphäre. Bedingt durch den Ofenaufbau verlief dabei ein Teil des Weges durch die Flamme eines der Seitenbrenner.*

**b)** *wie in Abb. 8.14 dargestellt durch den Abgasstrom am Rekuperatoreingang bei einer Temperatur von ca. 1100 °C. Die Länge des eigentlichen Absorptionsweges beträgt in diesem Fall ca. 100 cm, die außerhalb des Ofens weitere 450 cm. Während die Spiegel zwar näher an den Beobachtungsöffnungen positioniert werden konnten als im Fall a) (kein Ausflammen), befanden sich die Löcher aber in einer größeren Höhe, weshalb der Lichtweg außerhalb der eigentlichen Messzone sogar größer ist als im vorhergehenden Fall.*



**Abbild 8.13:** *On line–Absorptionsexperimente am Ofen. Zwei sich schräg gegenüberliegende Schaulöcher werden als Strahlein- und –austrittsöffnung verwendet. Der Absorptionsweg durch den ca. 1500 °C heißen Ofenraum beträgt etwa 380 cm, der Gesamtweg etwa 800 cm.*

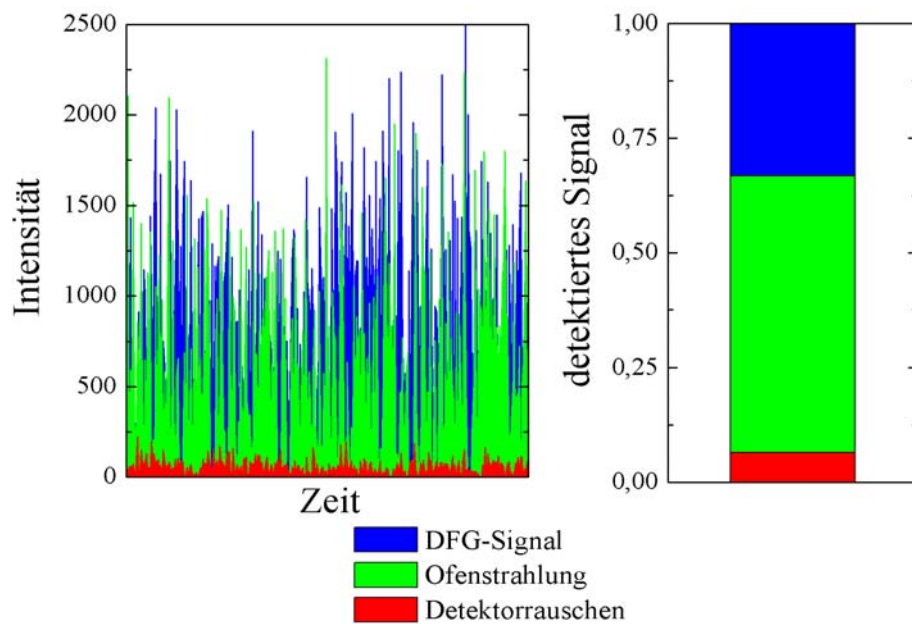


**Abbild 8.14:** On line-Messung der CO-Konzentration im Abgasstrom am Rekuperatoreingang. Die Länge des eigentlichen Absorptionsweges durch das Abgas ( $T \sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) beträgt etwa 100 cm, während der gesamte optische Weg über eine Länge von ca. 550 cm verläuft.

## 8.3 Ergebnisse und erste Diskussion

### 8.3.1 Oberofen

Das Ergebnis einer Durchstrahlung des Ofens bei konstanter DFG-Wellenlänge (um  $4.95\text{ }\mu\text{m}$ ) zeigt Abb. 8.15. Das detektierte Signal setzt sich wie in allen Untersuchungen zusammen aus Detektorrauschen, Hintergrund- beziehungsweise Ofenstrahlung (vgl. Kap. 8.1) sowie der eigentlichen transmittierten DFG-Intensität. Die verschiedenen Anteile konnten durch den Vergleich von Referenzmessungen bei abgedecktem Detektor (Detektorrauschen) und geblocktem Pumplaser (Ofenstrahlung) mit den Ergebnissen regulärer Absorptionsexperimente getrennt werden. Mit dem beschriebenen Aufbau wurde ein Verhältnis der drei Anteile Detektorrauschen : Ofenstrahlung : DFG-Signal von ca. 1:10:6 ermittelt. Bemerkenswert ist, dass es schon mit vergleichsweise einfachen experimentellen Mitteln möglich ist, das MIR-Signal mit einer Ausgangsleistung von nur ca. 30 nW trotz der beschriebenen Schwierigkeiten nach einem Absorptionsweg im Ofen von fast 4 m zu detektieren.

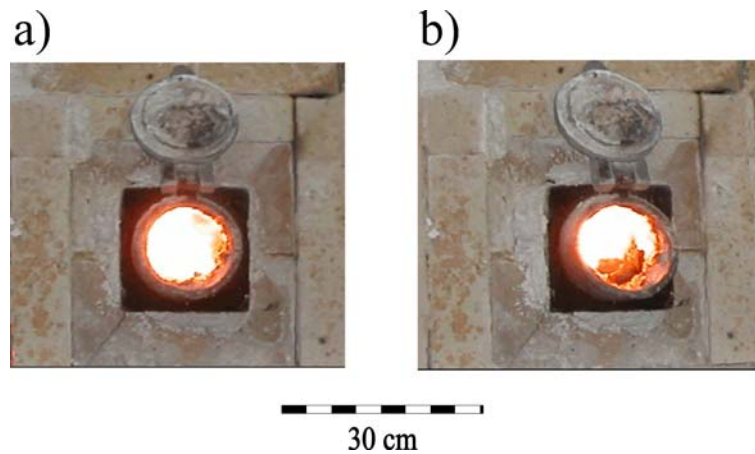


**Abbild 8.15:** Vergleich von DFG-Signal, Ofenstrahlung und Detektorrauschen bei Durchstrahlung des Ofenraumes. Die Intensität des DFG-Signals liegt in der Größenordnung der Ofenstrahlung. Durch Erhöhung der Eingangsleistung von Signal- und Pumplaser lässt sich dieses Verhältnis zu Gunsten des DFG-Signals verschieben.

Die Signalfilterung erfolgte lediglich mittels der beschriebenen Blende und des Bandpassfilters. Obwohl mit der derzeit zur Verfügung stehenden Ausgangsleistung noch keine zuverlässige Quantifizierung der atmosphärischen Zusammensetzung des Ofenraumes möglich ist, eröffnet dieses Ergebnis das gesamte Potential der MIR-DFG-Spektroskopie für die Glasindustrie. Für den verbleibenden Schritt, die Steigerung der Laserleistung, sind eine Reihe von Möglichkeiten denkbar, auf die später eingegangen werden soll.

Abb. 8.16 zeigt das Problem des Zuwachsens der Schaulöcher durch Ablagerung vor allem von Kondensationsprodukten durch rapide sinkende Temperaturen in diesem Grenzbereich. Es ist zu beachten, dass das Lasersignal infolge dieses Effektes insbesondere bei langanhaltenden Messungen und im Zusammenspiel mit den beschriebenen optischen Turbulenzen ganz oder teilweise abgeblockt werden kann, was zu einem Absinken der detektierten Intensität führt.



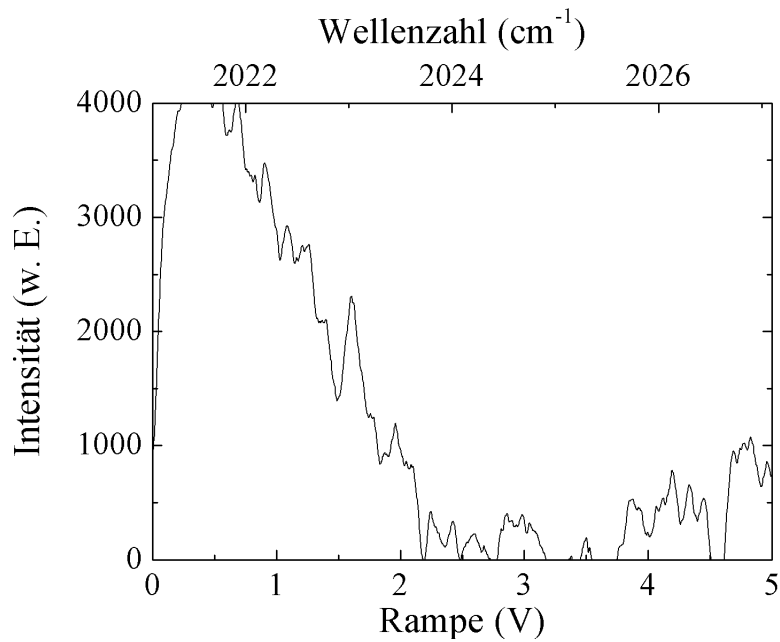


**Abbild 8.16:** Zuwachsen des Schau Lochs (a) sauberer Zustand, b) nach ca. 1 h Messzeit).

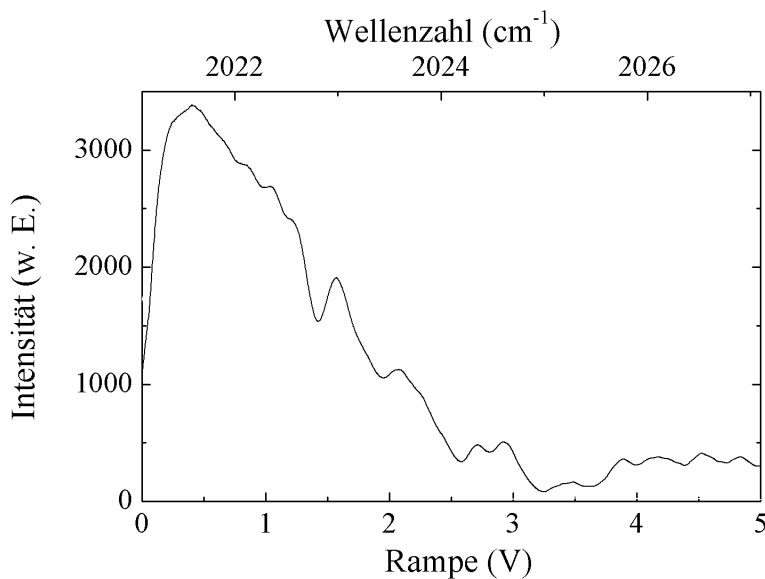
### 8.3.2 Rekuperatoreingang

Die größten der bei den Untersuchungen am Oberofen zu erwartenden Probleme treten bei Absorptionsmessungen am Rekuperatoreingang nur deutlich abgeschwächt in Erscheinung. Zum einen ist die Temperatur mit ca. 1100 °C sowohl deutlich niedriger als auch, angesichts der vermeintlich laminaren Strömungen im Kanal, weniger stark fluktuierend. Zum anderen ist der Absorptionsweg durch die heiße Zone kürzer. Dies führt zu weniger starken optischen Turbulenzen, einer geringeren Hintergrundstrahlung und einer geringeren Untergrundabsorption. Außerdem kommt es zu keinen sichtbaren Ausflammungen und keinen störenden Kondensationserscheinungen, was die Strahlführung deutlich vereinfacht.

Abb. 8.17 zeigt einen so aufgenommen Rohscan über einen Wellenlängenbereich von  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$  um eine Frequenz von  $2022 \text{ cm}^{-1}$ . Die Mittelung von zwölf derartigen Messungen, durchgeführt über einen Zeitraum von 20 min, führte zu Abb. 8.18 mit der CO P(28)–Linie bei  $2022.9 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 8.17:** Rohdaten eines Wellenlängenscans bei Durchstrahlung des Rekuperatorkanals.

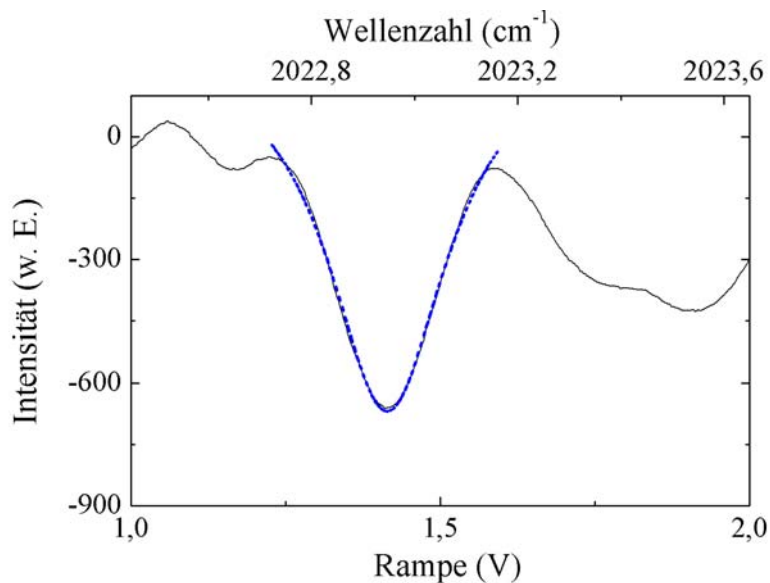


**Abbildung 8.18:** Mittleres MIR-Spektrum aus 12 Scans über 20 min durch den Rekuperatorkanal.

Mit einer Gaußbreite von  $10.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (Gl. 4.9) ergibt sich durch Anpassung eines Voigtprofils (Gl. 4.23) an das korrigierte Absorptionsspektrum der CO P(28) –Linie (vergrößert in Abb. 8.19) bei der Resonanzfrequenz ein Intensitätsverhältnis  $I/I_0$  von 0.6. Der zugehörige Verbreiterungskoeffizient ist basierend auf der atmosphärischen Zusammensetzung aus Tab. 8.1 und den Koeffizienten aus Tab. 6.2 bei einer Temperatur von  $1100 \text{ °C}$  dann  $16.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{bar}^{-1}$  (Umgebungsdruck  $\sim 1 \text{ bar}$ ). Die entsprechende Linienstärke



des CO P(28)-Überganges beträgt  $8.05 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-2}$ . Über den Absorptionsweg von 100 cm folgt dann für den untersuchten Ofenbereich eine CO-Konzentration von 440 ppm (Lambert-Beer, Gl. 8.1-2, Linienformfunktion nach Gl. 8.5). Die entscheidende Fehlerquelle ist in der Datenauswertung (Untergrundkorrektur/Basislinie) zu suchen. Derzeit liegt der erwartete zufällige Fehler angesichts niedriger absoluter Messwertintensitäten um 15 %. Eine CO-Konzentration von ca. 440 ppm beziehungsweise  $550 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  im Rekuperatoreintritt entspricht den erfahrungsgemäß zu erwartenden Werten [27, 250]. Vergleichsdaten standen für den untersuchten Ofen jedoch nicht zur Verfügung.



**Abbild 8.19:** Ausschnitt aus Abb. 8.17 (durchgezogene Linie: Messdaten, gepunktete blaue Linie: angepasstes Voigtprofil).

Im folgenden Kapitel werden die gefunden Ergebnisse weiter diskutiert und schließlich Schlussfolgerungen für die Realisierung eines DFG-MIR-Absorptionssensors in der Glasindustrie getroffen.



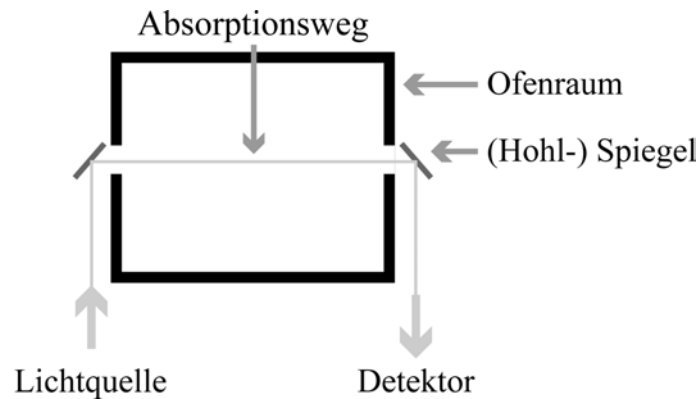
# **9 ZUR REALISIERUNG EINES MIR– ABSORPTIONSENSORS FÜR GLASSCHMELZÖFEN**

Die in Kap. 8 beschriebenen Absorptionsexperimente an einem realen Glasschmelzofen zeigten nicht nur die prinzipielle Machbarkeit eines industriell einsetzbaren DFG–MIR–Spektrometers, sondern lieferten auch Aussagen zur Kohlenmonoxidkonzentration am Ofenausgang. Bezüglich der Realisierung eines kompakten Prototypen für die Glasindustrie erlauben die erzielten Ergebnisse weiter erste Schlussfolgerungen, die Inhalt des folgenden Abschnittes sind. Dabei werden zwei Vorschläge erarbeitet: einerseits ein Spektrometer zur berührungslosen Durchstrahlung des Ofens, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, andererseits eine Messsonde mit stark verkürztem Absorptionsweg.

## **9.1 Durchstrahlung des Ofenraumes**

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Durchstrahlung eines Ofenbereiches ist schematisch in Abb. 9.1 gezeigt. Das Lasersignal wird über Spiegel in den Ofen gelenkt, an der gegenüberliegenden Ofenseite aufgefangen und auf den Detektor nachfokussiert. Denkbar ist auch, dass sich Detektor und Laserquelle auf derselben Ofenseite befinden und der gegenüberliegende Spiegel dann lediglich zur Rückreflexion des Signals dient, wodurch die Messstrecke verdoppelt wird. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Messung bis auf das Öffnen der Schaulöcher ohne Eingriff in den laufenden Prozess durchgeführt werden kann. Weiter sind prinzipiell keine hochtemperaturbeständigen Optiken erforderlich, da der Messaufbau nicht mit der heißen Ofenatmosphäre in Berührung kommt. Dies bedeutet folglich, dass der spektrale Messbereich nicht durch die Transmissionseigenschaften solcher Optiken begrenzt wird. Nachteilig wirkt sich hingegen der verhältnismäßig lange Absorptionsweg aus, weitestgehend bestimmt durch die Größe des zu untersuchenden Aggregats sowie verfügbare Schaulöcher. Dies führt unter Umständen zu einer verstärkten Untergrundabsorption und zu stärkeren optischen Turbulenzen. Zudem kann nur integral gemessen werden, was einerseits zwar die Nachweisempfindlichkeit erhöht, andererseits aber bei Verwendung eines cw–Lasers

keine lokalen Messungen erlaubt. Mögliche Messpositionen sind vom Vorhandensein von Schaulöchern oder anderen Fenstern abhängig.



**Abbild 9.1:** Prinzip der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt ohne Eingriff in den Gasraum, indem dieser von außen durchstrahlt wird.

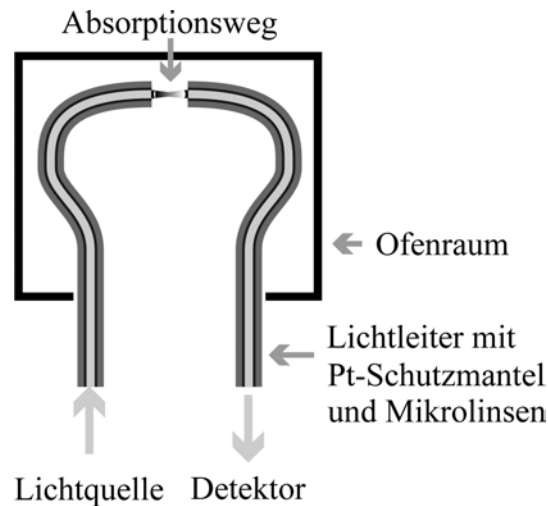
## 9.2 Faseroptische Sonde

Eine deutliche Verkürzung des Absorptionsweges könnte durch Verwendung einer faseroptischen Sonde wie in Abb. 9.2 dargestellt ermöglicht werden. Das Licht wird über eine in den Ofen eingeführte Faseroptik eingeleitet, passiert nach Austritt aus der Faser einen kurzen Weg und wird über eine zweite Faser schließlich zum Detektor geführt. Die Messstrecke könnte auf diese Weise abhängig von der geforderten Sensitivität bis auf wenige Zentimeter verkürzt werden, wodurch die Untergrundabsorption minimiert würde und optische Turbulenzen nahezu auszuschließen wären. Zudem erlaubt eine solche Sonde auch lokale Messungen.

Als problematisch stellen sich hier jedoch mehrere Punkte heraus. Zum einen ist das Ein- und Auskoppeln des Lichtes, soweit experimentell im Ofen überhaupt realisierbar, immer mit Leistungsverlusten verbunden. Inwieweit außerdem die zusätzliche Einkoppelung von Ofenstrahlung verhindert werden kann, bleibt abzuwarten. Als temperaturbeständiges Leitermaterial steht derzeit nur Saphir für Wellenlängen bis ca. 4  $\mu\text{m}$  zur Verfügung, während fundamentale CO-Linien erst um 4.9  $\mu\text{m}$  liegen (die Detektion von SO<sub>2</sub> beispielsweise wäre aber möglich). Aufgrund des hohen Biegeradius einkristalliner Fasern (abhängig vom Durchmesser einige Zentimeter) ist bezüglich der Sondengeometrie von einem recht großen Messkopf auszugehen. Abhilfe könnte hier zwar eine Bogdanovgeometrie schaffen. Die

geometrische Justierung bei hohen Temperaturen und hohen Temperaturgradienten lässt aber die experimentelle Anwendung eines derartigen Messkopfes sehr aufwändig erscheinen. Auch bedeuten Sondenmessungen immer einen Eingriff in das System, dessen Auswirkungen auf die Messergebnisse zu prüfen sind.

Angesichts der derzeit überwiegenden Nachteile scheint der Einsatz dieses Verfahrens noch nicht empfehlenswert.



**Abbild 9.2:** Verkürzung des Absorptionsweges durch Verwendung einer Sonde, die in den Ofen eingeführt wird.

### 9.3 Maßnahmen

Aus den beschriebenen Ergebnissen lassen sich eine Reihe von Aussagen treffen, die bei der Realisierung eines Prototypen für die Glasindustrie zu berücksichtigen sind:

- Obwohl bereits mit einer optischen Leistung von 30 nW eine Durchstrahlung des Ofens sowie Messungen am Rekuperator kanal möglich sind, ist eine prinzipielle Erhöhung der MIR-Ausgangsleistung anzustreben. Dies kann in erster Linie nur indirekt durch Erhöhung der Leistungen von Pump- und Signallaser geschehen (Gl. 5.8), da das Optimierungspotential der Phasenanpassung in  $\text{AgGaS}_2$  ausgeschöpft scheint und für eine direkte Verstärkung des DFG-Signals keine geeigneten Verstärker zur Verfügung stehen. Einige Möglichkeiten dafür sind
  - (a) die Verwendung gepulster Laser, allerdings dann einhergehend mit einer abnehmenden Schmalbandigkeit des Spektrometers,

- (b) Faserverstärker, basierend auf gepumpten, Seltenerde-dotierten single-mode-Glasfasern mit unsymmetrischem Faserquerschnitt, deren Anwendung in [251] ausführlich diskutiert wird und die eine Verstärkung der optischen Leistung bis in den Bereich einiger  $\mu\text{W}$  erlauben [z. B. 252, 253],
  - (c) Halbleiter-Trapezverstärker, beschrieben in [254],
  - (d) die Verwendung von Eingangslasern höherer Intensität, soweit für die geforderte Schmalbandigkeit verfügbar, sowie
  - (e) die Verwendung eines anderen nichtlinearen Mediums zur Differenzfrequenzerzeugung.
- Die Kühlung des Lasersystems ist unkritisch. Das Einstellen der Umgebungstemperatur der Eingangsdiode und des Kristalls auf ca. 30 °C kann in einer Aluminiumbox durch eine Kaltwasserkühlung vorgenommen werden. Zur eigentlichen Regelung und Stabilisierung werden Peltierelemente eingesetzt. Erfolgt die Regelung der Kristalltemperatur mit Heizdrähten, so ist in der Box eine niedrigere Temperatur als die für die Phasenanpassung nötige einzustellen. Eine Positionierung des Lasersystems sowie des Detektors in unmittelbarer Nähe zum Ofen ist experimentell ohne großen Aufwand realisierbar.
  - Optische Turbulenzen führen zu starkem Flackern verbunden mit einer Aufweitung des MIR-DFG-Signalprofils, was am Pilotstrahl zu beobachten ist. Sie treten bei Durchstrahlung sowohl des Ofenraums als auch der Abgaskanäle auf und erfordern eine Nachfokussierung des Signals mit Linsen oder Hohlspiegeln.
  - Ein großer Teil der diffusen Eigenstrahlung des Ofens kann zwar durch Blenden vom MIR-DFG-Signal getrennt werden, trotzdem bleibt der Einsatz geeigneter Bandpassfilter nötig. Empfehlenswert ist außerdem die zusätzliche Kühlung der Blenden unmittelbar am Ofenausgang.
  - Der Absorptionsweg durch die Umgebungsatmosphäre außerhalb des Ofens ist möglichst kurz zu wählen. Bei der Verwendung von Faseroptiken ist abzuwägen, ob die Verluste bei der Signalein- beziehungsweise -auskopplung gerechtfertigt sind.
  - Bei der Verwendung von Spiegeln zur Strahlführung sind für deren Positionierung Ausflammungen aus dem Ofen zu berücksichtigen. Schutzfenster sollten vermieden werden, da deren Absorption/Reflexion zu einer Verminderung der MIR-DFG-

Intensität führt. Die Spiegel können zur Kühlung und um Staubablagerungen zu vermeiden mit Druckluft angeblasen werden.

- Die optimale Fokussierung des Signals auf den Detektor ist zu ermöglichen, indem die Detektorposition (extern) in alle Raumrichtungen justierbar ist.
- Die zur Kühlung verwendete Box sollte bis auf eine Ein- beziehungsweise Austrittsöffnung geschlossen sein. Sie dient gleichzeitig zum Schutz des Systems vor äußeren Einflüssen.
- Der Signallaser sollte extern geblockt werden können, um eine Trennung von Untergrund- und MIR-DFG-Signal zu ermöglichen.
- Als Pilotstrahl kann trotz der Brechzahldispersion der Ofenatmosphäre das sichtbare Signal des Signallasers verwendet werden.
- Das Lasersystem sowie der Detektor sind schwingungsarm zu positionieren. Untergrundvibrationen mit einer Amplitude kleiner ca. 0.1 mm/s waren während der durchgeführten Messungen aber unkritisch.
- Bei langen Messzeiten ( $> 1$  h) ist gegebenenfalls das Zuwachsen von Schaulöchern durch Kondensationsprodukte zu beachten.
- Für die Durchstrahlung des Ofens sind offene Schaulöcher, soweit vorhanden, aufgrund niedrigerer Untergrundabsorption Fenstern vorzuziehen. Allerdings stellt das Öffnen der Löcher vor allem über eine längere Zeit einen Eingriff in den Prozess dar, der die atmosphärischen Bedingungen im Ofen verändern kann.

Von diesen Punkten unberührt bleiben die zu erfüllenden Schlüsselforderungen nach optimaler Phasenanpassung und optimaler Fokussierung des Signals auf die Detektorfläche.





# 10 ABSCHLIEßENDE

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bereitstellung der physikalischen und experimentellen Grundlagen eines Absorptionsspektrometers für die Untersuchung komplexer Verbrennungsvorgänge im mittleren Infrarot unter besonderer Berücksichtigung der späteren Anwendung in der Glasindustrie.

Zunächst wurde eine vertiefende Betrachtung der Atmosphäre von Glasschmelzöfen durchgeführt, ergänzt durch massenspektrometrische Dampfdruckmessungen. Dies schloss auch eine Zusammenfassung des derzeitigen Standes der Technik bezüglich verfügbarer Untersuchungsmethoden sowie einen Überblick über laserspektroskopische Verfahren zur Verbrennungsanalytik, die derzeit nicht oder nur begrenzt in Glasschmelzöfen eingesetzt werden, ein. Der folgende Abschnitt lieferte dann die physikalische Basis der Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot, von den theoretischen Grundlagen der Spektrenauswertung über die Betrachtung verfügbarer Lichtquellen und Detektoren bis hin zu den Eigenschaften passiver Infrarotmaterialien. Die experimentelle Realisierung des Spektrometers erfolgte schließlich mittels Differenzfrequenzerzeugung in  $\text{AgGaS}_2$ . Erste Laborversuche, während derer die Verbreiterungskoeffizienten von Kohlenmonoxid in binären Mischungen sowie der Selbstverbreiterungskoeffizient bestimmt wurden, dienten der weiteren Charakterisierung und Optimierung des Lasersystems. Im Weiteren wurde ein Algorithmus zur dreidimensionalen Diagnostik laminarer Flammen mittels MIR-DFG-Absorptionstomographie vorgeschlagen und exemplarisch an einer  $\text{CH}_4$ -Luft-Laborflamme durch die Ermittlung der Kohlenmonoxid-Konzentrationsverteilung demonstriert.

Der industrielle Einsatz des Spektrometers erfolgte nun durch Absorptionsexperimente zum Nachweis von Kohlenmonoxid an einem Erdgas/Luft-beheizten Schmelzaggregat zur Herstellung von Massengläsern, in deren Verlauf sowohl eine Durchstrahlung des Oberofens als auch des Rekuperatorkanals vorgenommen wurde. Im Vorfeld dieser Untersuchungen waren zunächst die zu erwartenden Rahmenbedingungen zu charakterisieren.

Die gefundenen Ergebnisse ermöglichen neben der Machbarkeitsbewertung eines MIR–DFG–Spektrometers für die Prozesskontrolle in der Glasindustrie auch Schlussfolgerungen für den Aufbau eines prototypen Analysegerätes.

Bei der Betrachtung industrieller Atmosphären sind insbesondere Minderheitenspezies von Interesse, die zum einen als Indikatoren für verschiedene Prozess– und Produktparameter verwendet werden können, andererseits auch eine große ökologische Relevanz besitzen. In der Glasindustrie sind dies Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid, Schwefeldioxid, Fluor– und Chlorwasserstoffe sowie Sauerstoff. Hinzu kommen eine Reihe von Verdampfungsprodukten, deren Auftreten neben steigenden Rohstoffkosten vor allem zu Kondensations–, Korrosions– und Emissionsproblemen führt. So wurde in dieser Arbeit mittels Knudsen-effusionsmassenspektrometrie über einer herkömmlichen Kalknatronsilicatglasschmelze bereits bei Temperaturen um 1200 °C ein Alkalidampfdruck im Bereich um  $10^{-3}$  mbar gemessen, der mit zunehmendem Alkalioxidgehalt ansteigt. Ähnlich volatil zeigen sich Borate und Schwermetalle oder Schwermetallverbindungen, während die Verdampfung von  $\text{SiO}_2$  mit einem hier gemessenem Siliziummonoxiddampfdruck um  $10^{-3}$  mbar bei  $> 1700$  °C in diesem Zusammenhang nur von theoretischem Interesse ist.

Verfügbare Methoden können den derzeitigen Bedarf nach industriell einsetzbarer Abgasanalytik nicht mehr ausreichend decken. Großes Potential bieten aber laserspektroskopische Verfahren, unter denen aufgrund der hohen Sensitivität und des breiten Anwendungsbereiches vor allem die laserinduzierte Fluoreszenz sowie die Absorptionsspektroskopie hervorstechen. Kommt die Forderung nach hoher Selektivität hinzu, kann die Absorptionsspektroskopie im MIR auf der Basis einer DFG–Lichtquelle zu einem der bevorzugten Mittel werden.

Ein derartiges Differenzfrequenzspektrometer mit einem Arbeitsbereich um 4.9 bis 5  $\mu\text{m}$  Wellenlänge wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals an einem industriellen Glasschmelzofen eingesetzt. Die dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten wie optische Turbulenzen im Analyseraum, Eigenstrahlung des Ofens und Untergrundabsorption sind durch geeignete Maßnahmen wie die Signalnachfokussierung sowie die Verwendung von Bandpassfiltern und gegebenenfalls gekühlte Blenden lösbar. Gleiches gilt für die Kühlung des Systems sowie dessen schwingungsarme Lagerung. Die entscheidenden Faktoren bleiben die optimale Phasenanpassung und die optimale Fokussierung des Signals auf den Detektor.

Bereits mit einer optischen Ausgangsleistung von 30 nW um 4.9  $\mu\text{m}$  war eine Durchstrahlung des Oberofens über eine Messstrecke von 380 cm (netto) bei ca. 1500 °C und

eine anschließende Trennung des MIR–DFG–Signals von der Eigenstrahlung des Ofens möglich. Zur selektiven Detektion einzelner Gasspezies innerhalb der Schmelzzone ist die aufgefangene Intensität bei einer derartig geringen Ausgangsleistung jedoch noch nicht ausreichend. Im Hinblick auf höhere Ausgangsleistungen verdeutlichen die Messungen aber die enorme Relevanz des Verfahrens.

Weitere Messungen am Rekuperatoreingang bei einer Temperatur von ca. 1100 °C über eine Netto–Meßstrecke von 100 cm lieferten eine *in situ* CO–Konzentration von 440 ppm im heißen Abgasstrom, wobei der angenommene zufällige Fehler, bedingt durch die Datenauswertung, noch um 15 % liegt. Auch hier würde eine Erhöhung der optischen Ausgangsleistung eine deutliche Verbesserung mit sich bringen.

Die dreidimensionale Untersuchung einer Flamme wurde mit dem beschriebenen Spektrometer an einer fetten CH<sub>4</sub>/Luft–Verbrennung durch Bestimmung der absoluten Konzentrationsverteilung von Kohlenmonoxid mittels eines im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen tomographischen Algorithmus gezeigt. Die gefundenen Ergebnisse werden dabei sowohl durch chemisch–kinetische Modelle als auch durch alternative Messverfahren bestätigt. Als kritischer Faktor stellte sich hierbei die Temperaturbestimmung mittels des Boltzmannschen Energieverteilungssatzes heraus, die, bedingt durch den für die Simultanmessung mehrerer CO–Linien nicht ausreichenden Scanbereich des Spektrometers, auf separate Intensitätsmessung von zwei Absorptionslinien in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen angewiesen ist. Für die standardisierte Untersuchung von Flammen ist die Messzeit, z. B. durch Verwendung von Laserarrays oder Automatisierung des Spektrometers zu verkürzen.

Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass ein auf einer durchstimmbaren, kontinuierlichen MIR–DFG–Laserquelle basierendes Absorptionsspektrometer eine hochselektive und hochsensitive, vergleichsweise robuste und experimentell anpassungsfähige Möglichkeit zur Analyse der Atmosphäre von Glasschmelzöfen darstellt. Ihr Einsatz zur Detektion von Kohlenmonoxid in einem Glasschmelzofen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenso demonstriert wie die Durchführung der tomographischen Messung einer Konzentrationsverteilung für die grundlegende Flammendiagnostik.

Die zu erwartenden Materialkosten für ein DFG–basiertes Absorptionsspektrometer zur Durchstrahlung des Ofenraumes liegen derzeit im Bereich von 50 000, – EUR. Für die Erhöhung der optischen Ausgangsleistung zumindest in den  $\mu$ W–Bereich stehen verschiedene, vielfach beschriebene Möglichkeiten zur Verfügung.



# 11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] n. n.: *Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen*. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/convger.pdf>, New York, 1992
- [2] n. n.: *The Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer*. Ozone Secretariat, United Nations Environmental Programme, Nairobi, Kenya, 2000
- [3] *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft*. Bundesministerium für Umwelt. GMBL. 25 – 29, 2002, S. 511 – 605
- [4] *Informationsblatt des Umweltbundesamtes*, Berlin, 2000
- [5] R. G. C. Beerkens, L. Zaman, P. Laimböck, S. Kobayashi: *Impact of furnace atmosphere and organic contamination of recycled cullet on redox state and fining of glass melts*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **72**, 1999, S. 127 – 144
- [6] M. Cable: *The advance of glass technology in the nineteenth century*. Proc. Int. Congr. Glass **1**, Inv. Papers, 2001, S. 121 – 130
- [7] R. Beerkens: *Future industrial glass melting concepts*. Proc. Int. Congr. Glass **1**, Inv. Papers, 2001, S. 180 – 192
- [8] R. G. C. Beerkens: *Heutige Möglichkeiten zur Modellierung von Glasschmelzöfen*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **71**, 1998, S. N35 – N47
- [9] L. Önsel: *Glass furnace modelling*. Proc. Int. Congr. Glass **1**, Inv. Papers, 2001, S. 147 – 154
- [10] *EG-Sicherheitsdatenblätter CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HF und HCl gemäß TRGS 220*, Air Liquide, 2002, [www.airliquide.de](http://www.airliquide.de), Stand 05/2003
- [11] n. n.: *Richtlinie 88/379/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen*. Richtlinie **88/379** EWG, 2001
- [12] K. Hilpert: *Chemistry of inorganic vapors*. Struct. Bond. **73**, 1990, S. 97 – 198
- [13] C. E. Baukal, V. Y. Gerstein, X. Li: *Computational fluid dynamics in industrial combustions*. CRC Press, London, 2000
- [14] R. G. C. Beerkens: *Modelling the kinetics of volatilization from glass melts*. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 2001, S. 1952 – 1960
- [15] H. Roggendorf, H. Scholze: *Kondensations- und Reaktionsvorgänge hinter Glas-*

- schmelzwannen – Berechnungen und Messungen*. Glastechn. Ber. **59**, 1986, S. 109 – 120
- [16] R. G. C. Beerkens, H. de Waal: *Simulation of condensation and deposition processes in regenerators of glass furnaces*. Glastechn. Ber. **61**, 1988, S. 36 – 42
- [17] P. L. M. Mutsaers, R. G. C. Beerkens, H. de Waal: *Fouling of heat exchanger surfaces by dust particles from the flue gas of glass furnaces*. Glastechn. Ber. **62**, 1989, S. 266 – 273
- [18] R. Conradt, H. Scholze: *Zur Verdampfung aus Glasschmelzen*. Glastechn. Ber. **59**, 1986, S. 34 – 52
- [19] U. Kircher: *Staub- und Schadgasemissionen von Glasschmelzwannen*. Glastechn. Ber. **51**, 6, 1978, S. 139 – 146
- [20] U. Kircher: *Fortschritte bei der Abgasreinigung von Glasschmelzöfen*. Glastechn. Ber. **56**, 1986, S. 333 – 343
- [21] D. M. Sanders, H. A. Schaeffer: *Reactive vaporization of soda-lime-silica glass melts*. J. Am. Ceram. Soc. **59**, 1976, S. 96 – 101
- [22] M. Cable, C. Apak, M. A. Chaudhry: *The kinetics of volatilization of soda from sodium silicate melts*. Glastechn. Ber. **48**, 1975, S. 127 – 134
- [23] A. Dietzel, L. Merker: *Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile*. Glastechn. Ber. **30**, 1957, S. 134 – 138
- [24] R. Ehring: *Zum Problem der Oberflächenverdampfung aus Alkaliborosilikatglasschmelzen*. Silikatechnik **24**, 1973, S. 296 – 298
- [25] H. Wakabayashi, R. Terai: *Mass transport in volatilisation from a lead glass*. Glass Technol. **24**, 1983, S. 312 – 317
- [26] R. G. C. Beerkens, J. v. Limpt: *Evaporation in industrial glass melt furnaces*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **74**, 2001, S. 245 – 257
- [27] *persönliche Mitteilung*, Herr Ulrich Kircher, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Siemensstraße 27, D – 63071 Offenbach
- [28] U. Kircher: *Emissionen von Glaschmelzöfen – Heutiger Stand*. Glastechn. Ber. **58**, 1985, S. 321 – 330
- [29] J. Zeldovich: *The oxidation of nitrogen in combustion and explosions*. Acta Physicochimica U.R.S.S. **21**, 1946
- [30] K. Hoyeremann, H. Jander, H. G. Wagner: *Zur NO-Bildung in mageren und stöchiometrischen Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Luftflammen*.

- Ber. Bunsen. Ges. **79**, 1975, S. 858 – 868
- [31] J. J. W. Yuan: *Prediction of NO<sub>x</sub> emissions in recovery reboilers*. Publikation der Process Simulation Ltd., Vancouver, CA, 1999
- [32] S. Michelfelder: *Prozeßtechnische Maßnahmen zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen von Feuerungen*. Glastechn. Ber. **51**, 1978, S. 167 – 175
- [33] H. Barklage-Hilgefort: *Minderung der NO<sub>x</sub>-Emission durch feuerungstechnische Maßnahmen*. Glastechn. Ber. **58**, 1985, S. 345 – 351
- [34] F. May, H. Kremer: *Mathematical modelling of glass melting furnace design with regard to NO<sub>x</sub> formation*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **72**, 1999, S. 1 – 6
- [35] G. C. Neff: *Reduction of NO<sub>x</sub> emissions by burner application and operational techniques*. Glass Technol. **31**, 1990, S. 37 – 40
- [36] K. Oda, T. Kijima: *Technology trend of reducing NO<sub>x</sub> in the Japanese glass industry*. Proc. Int. Congr. Glass **2**, Ext. Abstracts, 2001, S. 6 – 7
- [37] R. Rota: *Chemical kinetic analysis of the thermal DeNO<sub>x</sub> process at high reactant concentration*. Chem. Eng. Technol. **24**, 2001, S. 539 – 541
- [38] R. G. C. Beerkens, H. v. Limpt, U. Kircher, B. M. Scalet, A. Kasper, G. v. Marcke, G. Tackels, G. Delhopital, C. Masy: *SO<sub>2</sub> emissions and sulphur balances of soda lime glass melting furnaces*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **72**, 1999, S. 303 – 313
- [39] H. Müller-Simon: *Oxygen balance in sulphur containing glass melts*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **71**, 1998, S. 157 – 165
- [40] D. Cubicciotti, F. J. Keneshea: *Thermodynamics of vaporization of sodium sulphate*. High Temp. Sci. **4**, 1972, S. 32 – 46
- [41] T. W. Samadhi, J. C. Elliott, L. E. Jones, A. G. Clare: *Sodium sulfate decomposition in dry atmospheres*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **74**, 2001, S. 47 – 56
- [42] H. Müller-Simon: *Advances in characterizing industrial sulfur refining*. Proc. Int. Congr. Glass **2**, Ext. Abstracts, 2001, S. 2 – 3
- [43] D. M. Sanders, M. E. Wilke, S. Hurwitz, W. K. Haller: *Role of water vapor and sulfur compounds in sodium vaporization during glass melting*. J. Am. Ceram. Soc. **64**, 1981, S. 399 – 404
- [44] B. Jurcik, L. Philippe, S. Wayman: *Particulate emissions in oxy-fuel-fired glass furnaces*. Ceram. Eng. Sci. Proc. **17**, 1996, S. 36 – 46
- [45] A. R. Conroy, W. H. Manring, W. C. Bauer: *The role of sulphate in the melting and fining of glass batch*. Pt. 1. Glass Ind. **47**, 1966, S. 84 – 89

- [46] R. Brückner: *Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silikatglas- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silikatglasschnmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und seinen Zersetzungsprodukten*. Glastechn. Ber. **34**, 1961, S. 515 – 529
- [47] U. Kircher: *Evaporation of fluorine, chlorine and selenium from glass melts and emission reducing measures*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **70**, 1997, S. 52 – 57
- [48] H. Schmidt, G. Tünker, H. Scholze: *Fluoremission durch Altglasscherben: Ein Umweltproblem des Scherbenrecycling und seine Lösung*. FhG-Ber. **1**, 1983, S. 3 – 5
- [49] F. Gebhardt, E. Carduck, J. Arnolds: *Chloridemissionen von Glasschnmelzwannen*. Glastechn. Ber. **51**, 1978, S. 147 – 151
- [50] H. Scholze, G. Tünker, R. Conradt: *Verdampfung von Fluor aus Glasschnmelzen und beim Einschnmelzprozeß*. Glastechn. Ber. **56**, 1983, S. 131 – 137
- [51] A. Margraf: *Abgasentstaubung hinter Glasschnmelzöfen mit filternden Abscheidern und vorgeschalteten Sorptionsstufen zur Beseitigung von HF und HCl*. Glastechn. Ber. **58**, 1985, S. 331 – 339
- [52] n. n.: *Kohlenmonoxid. - Entstehung, Messung und Wirkungskriterien*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1972
- [53] S. Murai, J. Wenzel, D. Sanders: *Vaporization in an unstirred soda – lime – silica glass melt*. Phys. Chem. Glasses **21**, 1980, S. 150 – 155
- [54] M. Cable, M. A. Chaudhry: *Volatilisation from soda – lime – silica melts at one atmosphere and reduced pressures*. Glass Technol. **16**, 1975, S. 125 – 134
- [55] H. A. Schaeffer, D. M. Sanders: *Verdampfungsvorgänge an einem Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Glas*. Glastechn. Ber. **49**, 1976, S. 95 – 102
- [56] N. Kassis, G. H. Frischat: *Vapor pressures of simple silicate glass melts*. J. Am. Ceram. Soc. **64**, 1981, S. 28 – 29
- [57] J. Matousek, V. Piacente, D. Ferro, B. Nappi: *Alkali evaporation from multicomponent lead glasses*. Glass Technol. **19**, 1978, S. 158 – 161
- [58] N. Kassis, G. H. Frischat: *Dampfdrücke von Glasschnmelzen des Mischalkalisystems Na<sub>2</sub>O – Rb<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub>*. Glastechn. Ber. **54**, 1981, S. 89 – 98
- [59] C. Kröger, J. Stratmann: *Dampf- und Zersetzungsdrucke einiger an der Glasschnmelze beteiligter Alkaliverbindungen*. Glastechn. Ber. **34**, 1961, S. 311 – 320
- [60] G. M. Sanders, W. K. Haller: *Influence of P<sub>O2</sub> on vaporization of sodium disilicate at 1345 °C*. J. Am. Ceram. Soc. **62**, 1979, S. 424 – 425



- [61] R. O. Williams: *High-temperature chemistry of glass furnace atmospheres*. J. Am. Ceram. Soc. **65**, 1982, S. 602 – 606
- [62] K. Heide, E. Hartung, H. G. Schmidt: *Investigation of the evaporation of boron during melting of boron-containing glass batches*. Glastechn. Ber. **59**, 1986, S. 59 – 63
- [63] S. S. Cole, N. W. Taylor: *Vapor pressures of boric oxide, sodium metaborate, and sodium diborate between 1150 °C and 1400 °C*. J. Am. Ceram. Soc. **18**, 1935, S. 82 – 85
- [64] J. T. Wenzel, D. M. Sanders: *Sodium and boron vaporization from a boron oxide and a borosilicate glass melt*. Phys. Chem. Glass. **23**, 1982, S. 47 – 52
- [65] L. F. Oldfield, R. D. Wright: *The volatilization of constituents from borosilicate glass at elevated temperatures*. Glass Technol. **3**, 1962, S. 59 – 68
- [66] O. Anderson: *The volatilization of lead oxide from lead silicate melts*. J. Amer. Ceram. Soc. **2**, 1919, S. 784 – 789
- [67] E. Preston, W. E. S. Turner: *A study of the volatilisation of lead oxide from lead oxide – silica mixtures*. J. Soc. Glass Technol. **19**, 1935, S. 296 – 311
- [68] M. Cable, C. Apak: *The kinetics of volatilization from lead glass*. Glastechn. Ber. **48**, 1975, S. 1 – 11
- [69] J. Matousek, J. Hlavac: *A study of the volatilisation of lead glass*. Glass Technol. **12**, 1971, S. 103 – 106
- [70] P. Eisbein: *Untersuchungen zur Verdampfung von Bleioxid aus Glasschmelzen*. Tonind.-Ztg. **99**, 1975, S. 300 – 307
- [71] J. Matousek, T. Janu: *Evaporation of PbO-SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> melts*. Cer. Silikaty **45**, 2001, S. 137 – 141
- [72] H. P. Hoheisel, H. A. Schaeffer: *Einfluß der Bleiverdampfung auf die chemische Resistenz von PbO-SiO<sub>2</sub>-Gläsern*. Glastechn. Ber. **50**, 1977, S. 286 – 295
- [73] A. M. Kruithof, C. M. La Grouw, J. De Groot: *Volatilization of glass*. Proc. Symp. sur la fusion de verre, Bruxelles, 1958, S. 515 – 527
- [74] *Deutsche Industrienorm 51031*, 1 – 3, 1976 [Ref. Glastechn. Ber. **50**, 1977]
- [75] D. Paurova, J. Matousek: *Role of water vapour in vaporization from silicate melts containing PbO*. Cer. Silikaty **44**, 2000, S. 67 – 70
- [76] M. Lindig: *Verdampfung aus Glasschmelzen mit den Schwermetalloxiden PbO, CdO und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertation Technische Universität Clausthal, Dissertations Druck Darmstadt, Darmstadt, 1985

- [77] H. N. Potter: *Silicon monoxide*. Trans. Am Electrochem. Soc. **12**, 1907, S. 191 – 228
- [78] K. F. Bonhoeffer: *Über die Existenz von gasförmigen Siliciummonoxyd*. Zeitschr. Physik. Chem. **131**, 1928, S. 363 – 365
- [79] E. Zintl: *Siliciummonoxyd*. Zeitschr. anorg. allg. Chemie. **245**, 1940, S. 1 – 7
- [80] H. Schäfer, R. Hörnle: *Die Siliciummonoxyd-Drucke über den festen Bodenkörpern Silicium und Siliciumdioxyd*. Zeitschr. anorg. allg. Chemie **263**, 1950, S. 261 – 279
- [81] H. F. Ramstad, F. D. Richardson: *Thermodynamics of silicon monoxide*. Trans. Metall. Soc. Am. **221**, 1961, S. 1021 – 1028
- [82] M. F. Ancy-Moret, M. Olette, F. D. Richardson: *Enthalpie de formation du monoxyde de silicium – Application à la détermination de celle de la silice*. Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. **61**, 1964, S. 169 – 176
- [83] H. Kvande, P. G. Wahlbeck: *A mass spectrometric study of silicon monoxide*. High Temp.–High Press. **8**, 1976, S. 45 – 51
- [84] P. Rocabois, C. Chatillon, C. Bernard: *Vapour pressure and evaporation coefficient of SiO (amorphous) and SiO<sub>2</sub>(s) + Si(s) mixtures by the multiple Knudsen cell mass spectrometric method*. Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. **28**, 1992, S. 37 – 48
- [85] B. Friede, M. Jansen: *Some comments on so-called silicon monoxide*. J. Non-Cryst. Solids **204**, 1996, S. 202 – 203
- [86] X. M. Huang, K. Terashima, K. Hoshikawa: *SiO vapor pressure in an SiO<sub>2</sub> glass/Si melt / SiO gas equilibrium system*. Jap. J. Appl. Phys. Lett. **38**, 1999, S. L1153 – L1155
- [87] S. M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer: *Thermodynamics and phase stability in the Si-O system*. J. Non-Cryst. Solids, eingereicht, 2002
- [88] A. J. Faber, R. Beerkens: *Sensors for Glass Melting Processes*. Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. **73**, C2, 2000, S. 111 – 122
- [89] Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Siemensstraße 27, D – 63071 Offenbach
- [90] TÜV Hannover/ Sachsen-Anhalt e.V., Am TÜV 1, D – 30519 Hannover
- [91] *VDI-Richtlinie 2066*, Blatt 1, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1975
- [92] *VDI-Richtlinie 2066*, Blatt 2, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993
- [93] *VDI-Richtlinie 2066*, Blatt 4, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989
- [94] U. Kircher: *Emissionsmessungen an einem elektrisch beheizten Hafenofen*. Glastech. Ber. **57**, 1984, S. 275 – 279

- [95] VDI-Richtlinie 2470, Blatt 1, Beuth-Verlag, Köln-Berlin, 1975
- [96] VDI-Richtlinie 3488, Blatt 1, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1979
- [97] VDI-Richtlinie 3488, Blatt 2, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980
- [98] n. n.: *Methods for measuring chlorides and fluorides in waste gas emissions from glass melting tanks*. Glass Technol. **31**, 1990, S. 149 – 156
- [99] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger: *Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy*. Appl. Phys. B **67**, 1998, S. 297 – 305
- [100] K. Kohse-Höinghaus: *Quantitative laser-induced fluorescence – some recent developments in combustion diagnostics*. Appl. Phys. B **50**, 1990, S. 455 – 461
- [101] M.-S. Chou, A. M. Dean, D. Stern: *Laser induced fluorescence and absorption measurements of NO in NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/air flames*. J. Chem. Phys. **78**, 1983, S. 5962 – 5970
- [102] M. P. Lee, R. Kienle, K. Kohse-Höinghaus: *Measurements of rotational energy-transfer and quenching in OH A(2)σ<sup>+</sup> at elevated temperature*. Appl. Phys. B **58**, 1994, S. 447 – 457
- [103] C. Schulz, V. Sick, J. Heinze, W. Stricker: *Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A-X(0,2) excitation*. Appl. Optics **36**, 1997, S. 3227 – 3232
- [104] F. H. Myhr, J. F. Driscoll: *Oxygen-atom concentrations measured in flames: a method to improve the accuracy of laser-induced fluorescence*. Appl. Optics **40**, 2001, S. 5388 – 5394
- [105] F. Ossler, T. Metz, M. Aldén: *Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperature – Parts I&II*. Appl. Phys. B **72**, 2001, S. 465 – 488
- [106] S. Naik, M. Laurendeau: *Quantitative laser-saturated fluorescence measurements of nitric oxide in counter-flow diffusion flames under sooting oxy-fuel conditions*. Combust. Flame **129**, 2002, 112 – 119
- [107] S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, C. Schulz: *Laser-diagnostic multi-species imaging in strongly swirling natural gas flames*. Appl. Phys. B **71**, 2000, S. 741 – 746
- [108] S. Linow, A. Dreizler, J. Janicka, E. P. Hassel: *Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames*. Appl. Phys. B **71**, 2000, S. 689 – 696
- [109] J. M. Seitzman, J. Haumann, R. K. Hanson: *Quantitative 2-photon LIF imaging of carbon-monoxide in combustion gases*. Appl. Optics **26**, 1987, S. 2892 – 2899

- [110] B. B. Dally, A. R. Masri, R. S. Barlow, G. J. Fiechtner: *Two-photon laser-induced fluorescence measurement of CO in turbulent non-premixed bluff body flames*. Comb. Flame **132**, 2003, S. 272 – 274
- [111] B. J. Kirby, R. K. Hanson: *Planar laser-induced fluorescence imaging of carbon monoxide using vibrational infrared transitions*. Appl. Phys. B **69**, 1999, S. 505 – 507
- [112] M. G. Allen: *Diode laser absorption sensors for gas dynamic and combustion flows*. Meas. Sci. Technol. **9**, 1998, S. 545 – 562
- [113] M. E. Webber, J. Wang, S. T. Sanders, D. S. Baer, R. K. Hanson: *In-situ combustion measurements of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and temperature using laser absorption sensors*. Proc. 28<sup>th</sup> Int. Symp. on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 2000, USA, S. 1 – 23
- [114] R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson: *A diode-laser absorption sensor system for combustion emission measurements*. Meas. Sci. Technol. **9**, 1998, S. 327 – 338
- [115] L. G. Blevins, W. M. Pitts, D. S. Bomse: *Carbon monoxide measurement using a near-infrared tunable diode laser*. Annual Conference on Fire Research, Abstracts, National Institut of Standards and Technology, Gaithersburgh, USA, 1998, S. 21 – 23
- [116] S. S. Sanders, J. A. Baldwin, T. P. Jenkins, D. S. Baer, R. K. Hanson: *Diode-laser sensor for monitoring multiple combustion parameters in pulse detonation engines*. Proc. Combustion Institute **28**, 2000, S. 587 – 594
- [117] D. D. Nelson, M. S. Zahniser, J. B. McManus, C. E. Kolb, J. L. Jiménez: *A tunable diode laser system for the remote sensing of on-road vehicle emissions*. Appl. Phys. B **67**, S. 433 – 441
- [118] A. J. Faber, R. Koch: *High temperature in-situ IR laser absorption CO-sensor for combustion control*. 10th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques to Fluid Dynamics, Lissabon, Portugal, 2000
- [119] J. U. White: *Very long optical paths in a near-confocal system*. J. Opt. Soc. Am. **65**, 1975, S. 1210 – 1210
- [120] D. Herriott, R. Kompfner, H. Kogelnik: *Off-axis paths in spherical mirror interferometers*. Appl. Optics **3**, 1964, S. 523 – 524
- [121] A. O’Keefe, D. A. G. Deacon: *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption-measurements using pulsed laser sources*. Rev. Sci. Instrum. **59**, 1988, S. 2544 – 2551
- [122] J. J. Scherer, D. Voelkel, D. J. Rakestraw: *Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS) in low pressure flames*. Appl. Phys. B **64**, 1997,

- [123] M. Buck, M. Himmelhaus: *Vibrational spectroscopy of interfaces by infrared-visible sum frequency generation*. J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2001, S. 2717 – 2736
- [124] D. Bunimovich, R. Kellner, R. Krska, A. Mesica, I. Paiss, U. Schiesl, M. Tacke, K. Taga, A. Katzir: *A system for monitoring and control of processes based on IR fibers and tunable diode lasers*. J. Mol. Struct. **292**, 1993, S. 125 – 132
- [125] R. Gotz, B. Mizaikoff, R. Kellner: *Application of sapphire fibres to IR fibre-optic evanescent field gas sensors*. Mikrochim. Acta Suppl. **14**, 1997, S. 833 – 835
- [126] U. Willer, D. Scheel, I. Kostjucenko, C. Bohling, W. Schade, E. Faber: *Fiber-optic evanescent-field laser sensor for in-situ gas diagnostics*. Spectrochim. Acta A **58**, 2002, S. 2427 – 2432
- [127] T. E. Gough, R. E. Miller, G. Scoles: *IR laser spectroscopy of molecular-beams/beams*. Appl. Phys. Lett. **30**, 1977, S. 338 – 340
- [128] L. S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi: *The HITRAN molecular database and HAWKS: 1996 Edition*. J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **60**, 1998, S. 665 – 710
- [129] J. H. Miller, S. Elreedy, B. Ahvazi, F. Woldu, P. Hassanzadeh: *Tunable diode-laser measurement of the carbon monoxide concentration and temperature in a laminar methane-air diffusion flame*. Appl. Opt. **32**, 1993, 6082 – 6088
- [130] E. E. Whiting: *An empirical approximation of the Voigt profile*. J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **8**, 1968, S. 1379 – 1384
- [131] S. S. Penner: *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities*. Addison-Wesley, New York, 1959
- [132] R. K. Hanson, P. K. Falcone: *Temperature measurement technique for high-temperature gases using a tunable diode laser*. Appl. Optics **17**, 1978, S. 2477 – 2480
- [133] S. M. Schoenung, R. K. Hanson: *CO and temperature measurements in a flat flame by laser absorption spectroscopy and probe techniques*. Combust. Sci. Technol. **24**, 1981, S. 227 – 237
- [134] J. Sun, P. R. Griffiths: *Temperature dependence of the self-broadening coefficients for the fundamental band of carbon monoxide*. Appl. Optics **20**, 1981, S. 1691 – 1695
- [135] L. Rosenmann, J. M. Hartmann, M. Y. Perrin, J. Taine: *Accurate calculated*

- tabulations of IR and Raman CO<sub>2</sub> line broadening by CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> in the 300 – 2400-K temperature range.* Appl. Optics **27**, 1988, S. 3902 – 3907
- [136] C. Delayne, J. M. Hartmann, J. Taine: *Calculated tabulations of H<sub>2</sub>O line broadening by H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> at high temperature.* Appl. Optics **28**, 1989, S. 5080 – 5087
- [137] J. M. Hartmann, L. Rosenmann, M. Y. Perrin, J. Taine: *Accurate tabulations of CO<sub>2</sub> line broadening by H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, in the 200 – 3000-K temperature range.* Appl. Optics **27**, 1988, S. 3063 – 3065
- [138] P. L. Varghese, R. K. Hanson: *Room temperature measurements of collision widths of CO lines broadened by H<sub>2</sub>O.* J. Mol. Spectros. **88**, 1981, S. 234 – 235
- [139] T. Nakazawa, M. Tanaka: *Intensities, half-widths and shapes of spectral lines in the fundamental band of CO at low temperatures.* J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **28**, 1982, S. 471 – 480
- [140] P. L. Varghese, R. K. Hanson: *Collision width measurements of CO in combustion gases using a tunable diode laser.* J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **26**, 1981, S. 339 – 347
- [141] W. Schade, T. Blanke, U. Willer, C. Rempel: *Compact tunable mid-infrared laser source by difference frequency generation of two diode-lasers.* Appl. Phys. B **63**, 1996, S. 99 – 102
- [142] C. Luo, R. Wehr, J. R. Drummond, A. D. May, F. Thibault, J. Boisssoles, J. M. Launay, C. Boulet, J. P. Bouanich, J. M. Hartmann: *Shifting and broadening in the fundamental band of CO highly diluted in He and Ar: A comparison with theory.* J. Chem. Phys. **115**, 2001, 2198 – 2206
- [143] D. Robert, J. Bonamy: *Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations.* J. Phys. Paris **40**, 1979, S. 923 – 943
- [144] J. F. Butler, A. R. Calawa, R. J. Phelan, A. J. Strauss, R. H. Rediker: *PbSe diode laser.* Solid State Comm. **2**, 1964, S. 303 – 304
- [145] M. Tacke: *New developments and application of tunable IR lead salt lasers.* Infrared Phys. Technol. **36**, 1995, S. 447 – 463
- [146] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mucke, B. Janker: *Near- and mid-infra- red laser-optical sensors for gas analysis.* Opt. Lasers Engin. **37**, 2002, S. 101 – 114
- [147] A. A. Kaminskii: *Today and tomorrow of laser-crystal physics.* Phys. Status Solidi A **148**, 1995, S. 9 – 79

- [148] V. Petrov, C. Rempel, K. P. Stolberg, W. Schade: *Widely tunable continuous-wave mid-infrared laser source based on difference-frequency generation in AgGaS<sub>2</sub>*. Appl. Optics **37**, 1998, S. 4925 – 4928
- [149] A. Balakrishnan, S. Sanders, S. DeMars, J. Webjorn, D. W. Nam, R. J. Lang, D. G. Mehuys, R. G. Waarts, D. F. Welch: *Broadly tunable laser-diode based mid-infrared source with up to 31  $\mu$ W of power at 4.3  $\mu$ m wavelength*. Opt. Lett. **21**, 1996, S. 952 – 954
- [150] W. C. Eckhoff, R. S. Putnam, S. Wang, R. F. Curl, F. K. Tittel: *A continuously tunable long-wavelength cw IR source for high-resolution spectroscopy and trace-gas detection*. Appl. Phys. B **63**, 1996, 437 – 441
- [151] H. D. Kronfeldt, G. Basar, B. Sumpf: *Application of a cw tunable infrared spectrometer based on difference-frequency generation in AgGaS<sub>2</sub> for self-broadening investigations of NO at 5  $\mu$ m*. J. Opt. Soc. Am. B **13**, 1996, S. 1859 – 1863
- [152] T. Topfer, K. P. Petrov, Y. Mine, D. Jundt, R. F. Curl, F. K. Tittel: *Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection*. Appl. Optics **36**, 1997, S. 8042 – 8049
- [153] M. H. Chou, M. A. Arbore, M. M. Fejer: *Adiabatically tapered periodic segmentation of channel waveguides for mode-size transformation and fundamental mode excitation*. Opt. Lett. **21**, 1996, S. 794 – 796
- [154] J. G. Haub, M. J. Johnson, B. J. Orr: *Spectroscopic and non-linear optical applications of a tunable beta-barium borate optical parametric oscillator*. J. Opt. Soc. Am. B **10**, 1993, S. 1765 – 1777
- [155] M. Peltz, U. Bader, A. Borsutzky, R. Wallenstein, J. Hellstrom, H. Karlsson, V. Pasiskevicius, F. Laurell: *Optical parametric oscillators for high pulse energy and high average power operation based on large aperture periodically poled KTP and RTA*. Appl. Phys. B **73**, 2001, S. 663 – 670
- [156] G. W. Baxter, P. Schlup, I. T. McKinnie, J. Hellstrom, F. Laurell: *Single-mode near-infrared optical parametric oscillator amplifier based on PPKTP*. Appl. Optics **40**, 2001, S. 6659 – 6662
- [157] I. F. Elder, J. A. C. Terry: *Efficient conversion into the near- and mid-infrared using a PPLN OPO*. J. Opt. A **2**, 3, 2000, S. L19 – L23
- [158] H. Ito, T. Hatanaka, S. Haidar, K. Nakamura, K. Kawase, T. Taniuchi: *Periodically poled LiNbO<sub>3</sub>OPO for generating mid IR to terahertz waves*. Ferroelectrics **252**,

- 2001, S. 651 – 660
- [159] I. D. Lindsay, C. Petridis, M. H. Dunn, M. Ebrahimzadeh: *Continuous wave pump-enhanced singly resonant optical parametric oscillator pumped by an extended-cavity diode laser*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2001, S. 871 – 873
  - [160] I. D. Lindsay, D. J. M. Strohard, C. F. Ray, M. H. Dunn: *Continuous wave pump-enhanced optical parametric oscillator based on periodically-poled RbTiOAsO<sub>4</sub>*. Opt. Express **11**, 2003, S. 134 – 140
  - [161] M. van Herpen, S. T. Hekkert, S. E. Bisson, F. J. M. Harren: *Wide single-mode tuning of a 3.0-3.8  $\mu$ m, 700 mW, continuous-wave Nd:YAG-pumped optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate*. Opt. Lett. **27**, 2002, S. 640 – 642
  - [162] H. B. Wang, Y. Ma, Z. H. Zhai, J. R. Gao, C. D. Xie, K. C. Peng: *Tunable continuous-wave doubly resonant optical parametric oscillator by use of a semimonolithic KTP crystal*. Appl. Optics **41**, 2002, 1124 – 1127
  - [163] U. Strossner, A. Peters, J. Mlynek, S. Schiller, J. P. Meyn, R. Wallenstein: *Single-frequency continuous-wave radiation from 0.77 to 1.73  $\mu$ m generated by a green-pumped optical parametric oscillator with periodically poled LiTaO<sub>3</sub>*. Opt. Lett. **24**, 1999, S. 1602 – 1604
  - [164] Photox Optical Systems, Oxford, United Kingdom, 2003, [www.photox.co.uk](http://www.photox.co.uk)
  - [165] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho: *Quantum cascade laser*. Science **264**, 1994, S. 553 – 556
  - [166] F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. Y. Cho: *Quantum cascade lasers*. Phys. Today **55**, 2002, S. 34 – 40
  - [167] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Feist, U. Oesterle, E. Gini, H. Melchior: *Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature*. Science **295**, 2002, S. 301 – 305
  - [168] A. Krier, V. V. Sherstnev: *Powerful interface light emitting diodes for methane gas detection*. J. Phys. D **33**, 2000, S. 101 – 106
  - [169] A. Krier, V. V. Sherstnev: *A novel LED module for H<sub>2</sub>S detection at 3.8  $\mu$ m*. J. Phys. D **33**, 2000, S. 1656 – 1661
  - [170] H. H. Gao, A. Krier, V. Sherstnev, Y. Yakovlev: *InAsSb/InAsP light emitting diodes for the detection of CO and CO<sub>2</sub> at room temperature*. J. Phys. D **32**, 1999, S. 1768 – 72



- [171] A. Krier, H. H. Gao, V. Sherstnev, Y. Yakovlev: *High power 4.6  $\mu\text{m}$  light emitting diodes for CO detection*. J. Phys. D **32**, 1999, S. 1 – 5
- [172] M. Mürtz, B. Frech, P. Palm, R. Lotze, W. Urban: *Tunable carbon monoxide overtone laser sideband system for precision spectroscopy from 2.6-4.1  $\mu\text{m}$* . Opt. Lett. **23**, 1998, S. 58 – 60
- [173] L. F. Mollenauer, J. C. White (Hrsg.): *Tunable Lasers* **59**. Springer-Verlag, Berlin, 1987, S. 303
- [174] P. Repond, M. W. Sigrist: *Continuously tunable high-pressure CO<sub>2</sub> laser for spectroscopic studies on trace gases*. IEEE J. Quantum. Electron. **32**, 1996, S. 1549 – 1559
- [175] n. n.: *Free Electron Lasers and Other Advanced Sources of Light: Scientific Research Opportunities*. Committee on Free Electron Lasers and Other Advanced Coherent Light Sources, National Research Council, National Academic Press, Washington D. C., USA, 2000, S. 16 – 23
- [176] A. Rogalski: *Infrared detectors: status and trends*. Progress Quantum Electron. **27** 2003, S. 59 – 210
- [177] B. J. Hogan: *Cigarette-sized device generates cryogenic temperatures – Joule-Thomson cooler chills infrared sensors*. Design News **31**, 1976, S. 62 – 63
- [178] M. Kyoya, K. Narasaki, K. Ito, K. Nomi, M. Murakami, H. Okuda, H. Murakami, T. Matsumoto, Y. Matsubara: *Development of 2-stage small stirling cycle cooler for temperatures below 20 K*. Cryogenics **34**, 1994, S. 431 – 434
- [179] A. Rogalski, K. Chrzanowski: *Infrared devices and techniques*. Opto-Electron. Rev. **10**, 2002, S. 111 – 136
- [180] A. Rogalski: *Infrared detectors*. Gordon & Breach Sci. Publ., Amsterdam, NL, 2000
- [181] J. A. Harrington: *Infrared fiber optics*. In: M. Bass: OSA Handbook of Optics **3**, McGraw -Hill, 1999
- [182] R. K. Nubling, J. A. Harrington: *Optical properties of single-crystal sapphire fibers*. Appl. Optics **36**, 1997, S. 5934 – 5940
- [183] J. J. Fitzgibbon, J. M. Collins: *High volume production of low loss sapphire optical fibers by Saphikon EFG method*. Proc. SPIE **3262**, 1998, S. 135 – 141
- [184] M. E. Thomas, R. I. Joseph, W. J. Tropf: *Infrared transmission properties of sapphire, spinel, yttria, and ALON as a function of temperature and frequency*. Appl. Optics **27**, 1988, S. 239 – 245

- [185] *Datenblätter IR-Materialien*. Korth Kristalle GmbH, Am Jägersberg 3, D – 24161 Altenholz, 2003
- [186] *persönliche Mitteilung*, Herr Knut Peters, CrysTec GmbH, Köpenicker Str. 325, D-12555 Berlin, 2003
- [187] J. A. Harrington: *A review of IR transmitting hollow waveguides*. Fiber Integrated Optics **19**, 2000, 211 – 217
- [188] J. A. Harrington, C. C. Gregory: *Hollow sapphire fibers for the delivery of CO<sub>2</sub> laser energy*. Opt. Lett. **15**, 1990, S. 541 – 543
- [189] A. M. Zheltikov: *Holey fibers*. Phys. Usbekhi **43**, 2000, S. 1125 – 1136
- [190] D. C. Harris: *Materials for infrared windows and domes*. SPIE Opt. Engineer. Press, Bellingham, USA, 1999
- [191] A. S. Pine: *Doppler-limited molecular spectroscopy by difference-frequency mixing*. J. Opt. Soc. Am. **64**, 1974, S. 1683 – 1690
- [192] P. Canarelli, Z. Benko, R. Curl, F. K. Tittel: *Continuous-wave infrared-laser spectrometer based on difference-frequency-generation in AgGaS<sub>2</sub> for high resolution spectroscopy*. J. Opt. Soc. Am. **B9**, 1992, S. 197 – 202
- [193] W. Chen, D. Boucher, F. K. Tittel: *Recent advances in continuous-wave laser difference-frequency generation in the mid-infrared: State of the art, applications, and perspectives*. Recent Res. Devel. Appl. Phys. **5**, 2002, S. 27 – 68
- [194] R. W. Boyd: *Nonlinear optics*. Academic Press, Boston, 1992
- [195] F. Rotermund: *Erzeugung und Charakterisierung von abstimmbaren VUV- und MIR-Femtosekunden-Lichtimpulsen mittels Drei-Photonen parametrischer Prozesse in nichtlinearen Kristallen*. Dissertation, TU Berlin, Berlin, 2000
- [196] J. J. Zondy: *The effects of focusing in type-I and type-II difference-frequency generations*. Opt. Commun. **149**, 1998, S. 181 – 206
- [197] D. Meschede: *Optik, Licht und Laser*. B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999
- [198] U. Willer, T. Blanke, W. Schade: *Difference frequency generation in AgGaS<sub>2</sub>: Sellmeier and temperature-dispersion equations*. Appl. Opt. **40**, 2001, S. 5439
- [199] U. Willer: *NIR- und MIR-Evaneszenzfeldlasersensoren – Grundlagen und Anwendungen*. Dissertation Technische Universität Clausthal, 2001
- [200] T. Blanke: *Differenzfrequenz-Lasersystem für die hochauflösende MIR-Absorptionsspektroskopie*. Dissertation Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2001

- [201] *Datenblatt: Silver Gallium Selenide and Silver Gallium Sulfide*. Cleveland Crystals, Inc., Cleveland/Ohio, USA, 1994
- [202] *Datenblatt: InSb Detector*. Polytec GmbH, Polytec-Platz 1-7, D – 76337 Waldbronn, 1993
- [203] *persönliche Mitteilung*, Frau Dr. Ulrike Willer, Institut für Physik und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal, D – 38678, Clausthal-Zellerfeld
- [204] *Datenblatt: Infra-red filter*. Laser Components GmbH, Werner-von-Siemens-Str. 15, D – 82140 Olching
- [205] National Instruments Corp., 11500 North Mopac Express Way, Austin, USA, 2001
- [206] *persönliche Mitteilung*, Herr Alireza Khorsandi, Institut für Physik und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal, D – 38678, Clausthal-Zellerfeld
- [207] E. Seeram, W B Saunders: *Computed Tomography: Physical Principles, Clinical Applications, and Quality Control*. Harlekijn Holland, Leersum, 2001
- [208] P. E. Valk, D. L. Bailey, D. W. Townsend, M. N. Maisey (Hrsg.) *Positron Emission Tomography*. Springer, Heidelberg, 2003
- [209] M. Buchmann, D. Mewes, in: F. Mayinger, O. Feldmann (Hrsg.): *Optical Measurements*. Springer-Verlag, Berlin, 2001, S. 297 – 335
- [210] S. T. Bates, R. Carangelo, K. Knight, M. Serio: *Fourier transform infrared Hadamard tomography of sooting flames*. Rev. Sci. Instrum. **64**, 1993, S. 1213 – 1221
- [211] A. V. Likhachov, V. V. Pickalov, N. V. Chungunova, V. A. Baranov: *Development of iterativ algorithms for industrial tomography*. 1<sup>st</sup> World Congr. on Industrial Process Tomography, Buxton, United Kingdom, 1999, S. 463 – 469
- [212] R. M. West, R. A. Williams: *Parametric modelling in industial process tomography*. 1<sup>st</sup> World Congr. on Industrial Process Tomography, Buxton, United Kingdom, 1999, S. 444 – 450
- [213] Faris G.W., Byer R.L. *Beam-deflection optical tomography of a flame*. Opt. Lett. **12**, 1987, S.155 – 157
- [214] O. Sasaki, T. Kobayashi: *Beam-deflection optical tomography of the refractive-index distribution based on the Rytov approximation*. Appl. Optics **32**, 1993, S. 746 – 751
- [215] K. Gerstner, A. Fehl, J. Otten, D. Neidhardt, T. Tschudi: *Continuous temperature measurements in turbulent combustion by laser beam deflection tomography*. Proc. SPIE **3172**, 1997, S. 400 – 404
- [216] G. W. Faris,E. A. Brinkman, J. B. Jeffries: *Density measurements in a DC arcjet using*

- scanned beam deflection tomography*. Opt. Express **7**, 2000, S. 447 – 460
- [217] C. M. Vest: *Tomography for properties of materials that bend rays: a tutorial*. Appl. Optics **24**, 1985, S. 4089 – 4094
- [218] I. H. Lira, C. M. Vest: *Refraction correction in holographic interferometry and tomography of transparent objects*. Appl. Optics **26**, 1987, S. 3919 – 3928
- [219] M. Heitor, P. C. Ferrao, A. Caldeira-Pires, D. Correia, P. Maia: *On the development and implementation of a 3d tomographic sensor on an unconfined laboratory combustion system*. BRITE/EURAM Project BE95/1708 – Clean Glass, Technical Report, Instituto Superior Tecnico, Portugal, 1999
- [220] S. J. Carey, H. McCann, F. P. Hindle, K. B. Ozanyan, D. E. Winterbone, E. Clough: *Chemical species tomography by near infra-red absorption*. Chem. Eng. J. **77**, 2000, S. 111 – 118
- [221] F. P. Hindle, S. J. Carey, K. B. Ozanyan, D. E. Winterbone, E. Clough, H. McCann: *Measurement of gaseous hydrocarbon distribution by Near Infra-Red Absorption Tomography system*. Journal of Electronic Imaging, **10**, 2001, S. 593 – 600
- [222] S. J. Carey, H. McCann, D. E. Winterbone, E. Clough: *Near infra-red absorption tomography for measurement of chemical species distribution*. 1<sup>st</sup> World Congr. on Industrial Process Tomography, Buxton, United Kingdom, 1999, S. 480 – 487
- [223] E. D. Tornaiainen, F. C. Gouldin: *Tomographic reconstruction of 2-D absorption coefficient distributions from a limited set of infrared absorption data*. Comb. Sci. Technol. **131**, 1998, S. 85 – 105
- [224] H. Kawazoe, J. H. Whitelaw: *Computer tomography of infra-red absorption and its application to internal-combustion engines*. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Appl. of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lissabon, Portugal, 2000, Paper 25.3
- [225] A. M. Chojnacki, A. Sarma, G. J. Wolga, E. D. Tornaiainen, F. C. Gouldin: *Infrared tomographic inversion for combustion and incineration*. Comb. Sci. Technol. **116**, 1996, S. 583 – 606
- [226] A. M. Chojnacki, G. J. Wolga, F. C. Gouldin: *Infrared color center laser system for tomographic determination of temperature and species concentration in combustion systems*. Comb. Sci. Technol. **134**, 1998, S. 165 – 181
- [227] P. R. Solomon, R. M. Carangelo, P. E. Best: *Method and apparatus for analyzing particle-containing gaseous suspensions*. US Patent **4.652.755**, 1987
- [228] P. E. Best, P. L. Chien, R. M. Carangelo, P. R. Solomon, M. Danchak, I. Ilovici:

- Tomographic reconstruction of FT-IR emission and transmission spectra in a sooting laminar diffusion flame – species concentrations and temperatures. Comb. Flame* **85**, 1991, S. 309 – 318
- [229] H. Krämer, S. Einecke, C. Schulz, V. Sick, S. R. Natrass, J. S. Kitching: *Simultaneous mapping of the distribution of different fuel volatility classes using tracer-LIF tomography in an IC engine*. SAE Techn. Paper 982467, 1998, SAE Transactions **107**, J. Engines, Sect. 4, 1998, S. 1048 – 1059
- [230] C. Schulz, V. Sick, J. Wolfrum, V. Drewes, M. Zahn, R. Maly: *Quantitative 2D single-shot imaging of NO concentrations and temperatures in a transparent SI engine*. 26. Symp. (Int.) on Combustion/The Combustion Institute, 1996, S. 2597 – 2604
- [231] R. C. Waterfall, R. He, P. Wolanski, Z. Gut: *Monitoring flame position and stability in combustion cans using ECT*. Proc. 1<sup>st</sup> World Congr. on Industrial Process Tomography, Buxton, United Kingdom, 1999, S. 35 – 38
- [232] T. Piotrowski, A. Plaskowski, M. Beck, M. Byars: *Dynamic combustion tomography*. Proc. 1<sup>st</sup> World Congr. on Industrial Process Tomography, Buxton, United Kingdom, 1999, S. 167 – 172
- [233] R. J. Gardner: *Geometric tomography*. Not. AMS **42**, 1995, S. 422 – 429
- [234] F. Natterer: *The mathematics of computerized tomography*. In: Classics Appl. Math. **32**, Wiley, Chichester, 1986
- [235] J. Radon: *Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten*. Ber. Verh. König. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. **69**, 1917, S. 262 – 277
- [236] W. A. Kalender: *Computed Tomography*, Wiley-VCH, Cambridge, 2000
- [237] L. A. Shepp, B. F. Logan: *The Fourier reconstruction of a head section*. IEEE Trans. Nucl. Sci. **21**, 1974, 21 – 43
- [238] *Interactive Data Language (IDL) 5.4 (libraries)*, Creaso GmbH, Talhofstrasse 32, D – 82205 Gilching, 2001
- [239] McKenna Products, Inc., Pittsburg, CA, USA, 2000
- [240] S. Prucker, W. Meier, W. Stricker: *A flat burner as calibration source for combustion research: Temperature and species concentrations of premixed H<sub>2</sub>/air flames*. Rev. Sci. Instrum. **65**, 1994, S. 2908-2911
- [241] F. Rabenstein, A. Leipertz: *Two-dimensional temperature determination in the exhaust*

- region of a laminar flat-flame burner with linear Raman scattering.* Appl. Opt. **36** 1997, S. 6989 – 6996
- [242] K. Seshadri, X. S. Bai, H. Pitsch: *Asymptotic structure of rich methane-air flames.* Combust. Flame **127**, 2002, S. 2265 – 2277
- [243] S. Cheskis: *Quantitative measurements of absolute concentrations of intermediate species in flames.* Prog. Energ. Comb. Sci. **25**, 1999, S. 233 – 252
- [244] *persönliche Mitteilung*, Herr Karlheinz Gitzhofer, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Siemensstrasse 27, D – 63071 Offenbach
- [245] *persönliche Mitteilung*, Herr Bernhard Fleischmann, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Siemensstrasse 27, D – 63071 Offenbach, 2003
- [246] B. Edlen: *The refractive index of air.* Metrologia **2**, 1966, S. 71 – 80
- [247] P. E. Ciddor: *Refractive index of air: new equations for the visible and the near infrared.* Appl. Optics **35**, 1996, S. 1566 – 1573
- [248] K. P. Birch, M. J. Downs: *An updated Edlén equation for the refractive index of air.* Metrologia **30**, 1993, S. 155 – 162
- [249] K. P. Birch, M. J. Downs: *Correction to the updated Edlén equation for the refractive index of air.* Metrologia **31**, 1994, S. 315 – 316
- [250] *persönliche Mitteilung*, Herr Michael Fuchs, Dr. Genthe GmbH & Co. KG, Im Schleeke 27 – 31, D – 38642 Goslar, 2003
- [251] S. Höfer: *Hochleistungsverstärkung eines schmalbandigen optischen Signals in aktiven Lichtwellenleitern.* Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2001
- [252] D. G. Lancaster, L. Goldberg, J. Koplow, R. F. Curl, F. K. Tittel: *Fibre coupled difference frequency generation utilizing a ytterbium-doped fibre amplifier and periodically poled LiNbO<sub>3</sub>.* Electron. Lett. **34**, 1998, S. 1345 – 1346
- [253] B. Wert, A. Fried, B. Henry, J. R. Drummond: *Enhancement of a tunable diode laser tropospheric trace gas measurement system.* In: A. Fried (Hrsg.): *Application of tunable diode and other infrared sources for atmospheric studies and industrial processing monitoring.* Proc. SPIE 3758, 1998, S. 100 – 108
- [254] S. Morgott: *Halbleiter-Trapezverstärker als Laserstrahlquellen hoher Brillanz.* Shaker Verlag, Herzogenrath, 2000

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Lothar Wondraczek  
geb. am 23. 6. 1978 in Jena  
verheiratet mit Katrin Wondraczek, geb. Giggel

## Ausbildung

1985-1991	Johann-Gottlieb-Fichte-Schule, Jena
1991-1997	Spezialschulteil math.-techn.-naturwissenschaftl. Richtung des Carl-Zeiss-Gymnasiums, Jena
Abschluss:	30.6. 1997 / Allgemeine Hochschulreife
1997-2001	Studium der Werkstoffwissenschaften, nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe an der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld
Abschluss:	22. 6.2001 / Diplomingenieur

## Berufliche Tätigkeit

2001-2002	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld
seit 2002	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld





# Danksagung

Hiermit möchte ich allen, die mich im Rahmen der vorliegenden Dissertation unterstützt haben, herzlich danken.

Herrn Professor Günther Heinz Frischat, Herrn Professor Wolfgang Schade und Herrn Professor Joachim Deubener, Technische Universität Clausthal, für die Bereitstellung des interessanten Themas, wertvolle Ratschläge und die ständige Unterstützung durch die die vorliegende Arbeit erst ermöglicht wurde.

Frau Dr. Ulrike Willer und Herrn Alireza Khorsandi, Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, für viele gemeinsame Messstunden und zahlreiche Diskussionen, ohne die eine ganze Reihe von Problemen nicht hätten gelöst werden können.

Den Mitarbeitern der Dr. Genthe GmbH & Co. KG, Goslar, insbesondere Herrn Michael Fuchs, die nicht nur die Untersuchungen am Glasschmelzofen auf unkomplizierte Weise ermöglichten, sondern auch bei einer Reihe von technischen Problemen hilfreich zur Seite standen.

Herrn Karlheinz Gitzhofer, Herrn Bernhard Fleischmann und Herrn Ullrich Kircher, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Offenbach, für bereitgestellte Vergleichsdaten und viele hilfreiche Ratschläge.

Herrn Dr. Gerhard Heide, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, für die kontinuierliche Begleitung des Projektes.

Herrn Dietmar Kobertz, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik der FZ Jülich GmbH, Jülich, für zahlreiche Hinweise zur Effusionsmassenspektrometrie.

Herrn Dr. Hartwig von Hartmann, Institut für Geowissenschaften der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, für die gemeinsame Durchführung von Erschütterungsmessungen am Ofen.

Allen bisher unerwähnten Mitarbeitern der Institute für Nichtmetallische Werkstoffe und für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal.

Und natürlich bei meiner Familie und Freunden, ohne die eigentlich gar nichts geht.



## **Eidesstattliche Erklärungen**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich noch keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal-Zellerfeld, den





